Einige Beiträge

zur

Kenntniss des Apiols.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Grossherzogl. Universität Rostock

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

eingereicht

von

Js. Ginsberg.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1889.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung und historischer Theil.

Die in der Natur weit verbreitete Pflanzenfamilie der Umbelliferen, Doldengewächse, zeichnet sich vor den übrigen Pflanzenfamilien ganz besonders dadurch aus, dass die meisten ihrer Arten theils ätherische Oele, theils Harze oder Gummiharze enthalten, die sich vorwiegend in den Wurzeln und Früchten vorfinden.

Viele Umbelliferen sind daher als Gewürz- und Arzeneipflanzen von Wichtigkeit, z. B. der Kümmel, Anis, Fenchel, Coriander, Asa foetida etc.; andere gehören wegen ihres Gehalts an wirksamen Alkaloiden zu den gefährlichen Giftpflanzen, z. B. der Wasser- und der gefleckte Schierling. Zu den am frühesten bekannten und für Haus- und Heilzwecke benutzten Pflanzen aus dieser Familie gehört nun die Petersilie *(Carum Petroselinum Bentham und Hooker; Apium Petroselinum L.; Petroselinum sativum Hoffmann).*

Ihren Namen hat sie von *Πετρα* und *Σελίνον* (Sellerie). *Apium* leitet sich vom celtischen *Apon* (Wasser) ab und soll auf den Standort einiger Petersilienarten hindeuten.[1])

Sie wurde schon von dem um die Mitte des 1. Jahrhunderts n. Chr. lebenden, berühmten griechischen Naturforscher und Arzt Dioskorides[2]) als fieberstillendes Mittel genannt. Ebenso geschieht der Petersilie durch Plinius und Apicius Caelius[3]) häufig Erwähnung. Sehr oft spricht

[1]) Wittstein, Handbuch der Pharmakognosie der Pflanzen.
[2]) Sprengel, Kommentar, Leipzig. 1829—30.
[3]) Meyer, Geschichte der Botanik. II. 242.

auch Alexander aus Tralles[1]) von ihren Früchten, die er als Medicament empfiehlt. Ferner wird Petroselinum neben anderen Umbelliferen in einem merkwürdigen Würzburger Manuscript aus dem VIII. Jahrhundert als Bestandtheil eines Pulvers genannt, welches gegen alle Fieber wirksam sein soll.

Karl der Grosse befahl die ausgedehnte Anpflanzung der Petersilie in seinen Gärten.

Durch das ganze Mittelalter wird die Petersilie unter dem Namen *Apium sativum, Apium hortense, Selinum* und *Petroselinum* als Arzeneimittel benutzt.[2])

Man verwandte damals die ganze Pflanze nicht nur als fieberstillendes Mittel, sondern auch gegen entzündete Augen und zum Zertheilen von Milchknoten, die Früchte dagegen gegen chronischen Husten, Krankheiten des Uterus etc.[3])

Später dienten die Wurzeln und Früchte als harntreibendes Mittel, und Landerer[4]) erwähnt in seiner Abhandlung „Beiträge zu den Volksheilmitteln" der Petersilie, wie sie in Form von Kataplasmen s. Z. in Griechenland verwendet wurde. In neuerer Zeit empfahl ein Dr. Haro aus Metz die Petersilie auch gegen Cholera[5]). Die Wurzeln, das Kraut und die Früchte der Petersilie waren früher officinell, was jetzt nicht mehr der Fall ist. Verhältnissmässig früh wurde erkannt, dass die therapeutischen Wirkungen der als officinell bekannten Pflanzen nicht den Pflanzen als solchen, sondern nur gewissen, in denselben vorhandenen Substanzen zuzuschreiben sind.

Mit dieser Erkenntniss nahmen auch die Bemühungen zur Isolirung derartiger Substanzen immer mehr zu, und unser heutiges Wissen über Alkaloide und Bitterstoffe

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. 888.
[2]) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. 888.
[3]) Kosteletzky, Allgem. med. pharm. Flora IV. 1131.
[4]) Brandes, Archiv d. Pharm. Bd. 68. II. Reihe 48.
[5]) Wittstein, Handbuch der Pharmakognosie der Pflanzen.

verdanken wir hauptsächlich solchen Bestrebungen. In dieser Richtung scheint die Petersilie zuerst von Walther[1]) untersucht worden zu sein, welcher in seiner Abhandlung „De oleis vegetabilium essentialibus“ (Leipzig 1745) berichtet, dass er in dem Petersilienöl einen krystallinischen Körper beobachtet habe. Eine genauere Beschreibung der Gewinnung des Petersilienöls und des in diesem enthaltenen krystallinischen Körpers liefert C. Dehne.[2])

Bei der Destillation von getrockneter Petersilie mit den Stengeln und halbreifen Samen erhielt er ein schweres, im Wasser untersinkendes und ein leichtes Oel. Das letztere versetzte er mit einem Theile des ersteren und setzte das Gemisch einige Monate lang der Winterkälte aus. Dabei beobachtete er das Anschiessen von Krystallen, von denen er meint, dass sie ein Oel von „gröberer Natur“ sind, welches mit mehreren „Erdtheilen“ versehen ist. Einige Gelehrte halten die Krystalle, wie er schreibt, für ein Salz, andere für einen Kampher.

Auch den Petersiliensamen für sich allein untersuchte er und bezog sich dabei auf eine, das gleiche Thema berührende Untersuchung von Pabitzky (Braunschweiger Anzeiger 1754, 1205), mit dessen Resultaten die seinigen übereinstimmen. Er zog den Samen bei grosser Kälte ab, fand aber keine Spur von Oel, sondern eine Menge von weissen, wie Wallrath aussehenden Krystallen, die in heissem Wasser schmolzen und nach Petersilie rochen. — Erst ein halbes Jahrhundert später berichtet Schütz[3]) über die Gewinnung von spiessigen Krystallen bei der Destillation des Petersilienöls.

Bley[4]) erhielt bei der Bereitung von Petersilienöl durch Destillation des Samens mit Wasser zuerst ein

---

[1]) Pflückiger, Pharmakognosie der Pflanzen. 888.

[2]) Chem. Journ. von Lorenz Crell 1778. I. 40.

[3]) Buchner, Repertorium f. d. Pharm. 15. 275. Brandes, Archiv d. Pharm. 9. 203.

[4]) Neues Journal der Pharm. v. Trommsdorf. 14. II. 134.

leichtes Oel, dann ein schweres. Aus letzterem schieden sich nach einigen Tagen, ebenso wie aus dem trüben, wässerigen Destillat, weisse, zarte Krystalle ab, welche auf der Zunge schmolzen und einen brennenden, kratzenden Geschmack hinterliessen. Er behauptet, dass sich die Krystalle in heissem Wasser lösten, ebenso in Alkohol. Da er aber in der wässerigen Lösung Oeltropfen bemerkte, so kann wohl von einer Löslichkeit in heissem Wasser kaum die Rede sein; vielmehr waren die Krystalle einfach geschmolzen. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit conc. Schwefelsäure beobachtete er eine dunkelrothe Färbung, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure aber keine besondere Erscheinung. Bolle[1]) bestätigt im Allgemeinen die Angaben von Bley, bestreitet jedoch die Löslichkeit des Petersilienkamphers in Wasser. Bolle erhält mit conc. Schwefelsäure dieselbe dunkelrothe Lösung, aus welcher sich durch Verdünnung mit Wasser braune Flocken ausscheiden. Einige Reactionen mit Brom und Jod führen zu keinem Resultat.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Petersilienkampher glaubt Bolle Bernsteinsäure erhalten zu haben.

Den Namen „Petersilienkampher“ für die Krystalle hält er für keinen gut gewählten, weil ihnen die hauptsächlichsten Eigenschaften der Kampherarten fehlen.

Im Jahre 1832 theilt Th. Martius in einer Abhandlung[2]) über „Kristallisirtes Petersilienöl“ mit, dass sich in einem Glase mit Petersilienwasser Krystalle von Petersilienkampher abgesetzt hatten, welche stark nach Petersilie rochen, einen kampherartigen Geschmack besassen, in einem Glasröhrchen erhitzt ölartig schmolzen und dann weisse Nebel bildeten, welche sich zu Tropfen

---

[1]) Brandes, Archiv d. Pharm. 29. 168.

[2]) Annalen d. Chem. 4. 267.

verdichteten. Auf Wasser schwammen sie und schmolzen beim Erwärmen desselben ölartig: doch wurde selbst von siedendem Wasser nichts gelöst.

Leicht lösten sie sich, schon in der Kälte, in Mandelöl, Alkohol, Essigäther, Terpentinöl und in warmem Alkohol.

Mit Salpetersäure behandelt, lieferten sie weder Weltersches Bitter (Pikrinsäure), noch Sauerkleesäure (Oxalsäure).

Kurz nach dieser Abhandlung beschrieben Blanchet und Sell[1]) die Herstellung des krystallisirten Oels, welches sie aus dem Samen von Apium Petroselinum durch Destillation mit Wasser erhielten; sie fanden im Destillat ein flüchtiges, leichtes und ein schweres, kampherartiges Oel. Aus letzterem schieden sich, wenn es mit Wasser versetzt wurde, nach einigen Tagen feine Nadeln aus. Das frisch bereitete Oel sollte, wie Blanchet und Sell meinen, durch Berührung mit Wasser in Kampher umgewandelt worden sein. Die getrockneten Nadeln krystallisirten aus Alkohol prismatisch, sechsseitig, schmolzen bei 30°; die geschmolzene Masse erstarrte erst nach sehr langer Zeit bei 21°. Die Substanz siedete bei 300° unter Braunfärbung, woraus die genannten Forscher auf eine stattfindende Zersetzung schlossen. Der Kampher war nicht sublimirbar. Blanchet und Sell waren die ersten Chemiker, welche den Petersilienkampher mehrmals analysirten und auf Grund ihrer Analysen ihm die Formel (nach heutiger Auffassung) $C_{12}H_{14}O_4$ gaben.

In der ziemlich ausgedehnten Untersuchung von Ch. Rump[2]) über den Petersiliensamen interessirt vor Allem die Thatsache, dass er den krystallisirten Petersilienkampher nicht nur durch Destillation des Samens mit Wasser erhielt, sondern auch zeigte, dass der Kampher in dem mit kochendem 84procentigen Weingeist gemachten Auszuge des Samens vorhanden ist.

---

[1]) Annalen d. Chem. 6. 301.

[2]) Buchner, Repertorium f. d. Pharm. 56. 1.

Rump beschreibt die auf diese Weise erhaltenen, wahrscheinlich noch sehr unreinen Krystalle als nadelförmige Spiesschen von glänzender, weisslich-grüner Farbe, stark petersilienartigem Geruch und scharf brennendem Geschmack. Erwärmt, schmolzen sie und entwickelten bei stärkerem Erhitzen stark zum Husten reizende Dämpfe. Aether, Alkohol, fette und ätherische Oele lösten die Krystalle auf; aus ersterem krystallisirten sie in Nadeln.

Bei der Destillation des Samens erhielt er ein trübes Destillat, aus welchem sich das Oel nicht sofort ausschied. Einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen, hellte sich die Flüssigkeit ganz auf, während auf dem Boden des Gefässes eine Menge voluminöser, weisser, seidenglänzender nadelförmiger Kryställchen sich ablagerte, die er für identisch mit denjenigen erklärte, welche er aus dem weingeistigen Auszuge des Samens erhielt. Den Schmelzpunkt giebt er, in Uebereinstimmung mit Blanchet und Sell, als bei 30^0 liegend, das specifische Gewicht = 1,015 an.

Bei Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Nadeln erhielt er, im Gegensatz zu Martius, Oxalsäure.

Die gelben Mutterlaugen wurden mit Ammoniak übersättigt, wobei sie eine braune Färbung annahmen, welche durch Säuren wieder in gelb überging. Beim Stehen der ammoniakalischen Flüssigkeit entstand nach einiger Zeit eine geringe, weisse, flockige Trübung. Rump glaubt aus dieser Erscheinung und aus dem bitteren Geschmack auf ein dem Welter'schen Bitter (Pikrinsäure) ähnliches Product schliessen zu dürfen, hat aber den Niederschlag nicht weiter untersucht.

Dagegen stellte er als Hauptbestandtheile der fixen Rückstände des Samens vor Allem phosphorsauren, schwefelsauren, kohlensauren Kalk neben verschiedenen Kalisalzen fest.

Als das Werthvollste in der Arbeit von Löwig und

Weidmann[1]) über das Petersilienöl kann die Isolirung eines dem Terpentinöl oder Citronenöl isomeren Terpens aus dem flüssigen Petersilienöl verzeichnet werden.

Diese Forscher unterwarfen das gesammte aus dem Samen gewonnene Oel der fractionirten Destillation und erhielten zuerst das bereits erwähnte, flüssige Oel und zuletzt einen im Kolben zurückbleibenden, beim Erkalten fest werdenden, braunen Rückstand, welcher einem Harze ähnelte. Er löste sich schwierig in Weingeist und fiel auf Wasserzusatz aus der Lösung heraus, während das noch vorhandene flüssige Oel an der Oberfläche schwamm. Vom Wasser befreit, wurde das feste Product längere Zeit im Wasserbade geschmolzen und erschien nach dem Erkalten als eine braune, in dünnen Lagen durchscheinende, harzige, geruch- und geschmacklose Masse, die sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen liess. Sie farblos zu erhalten, gelang auf keine Weise. Die damit gemachten Analysen führten zu der Formel $C_{12}H_{16}O_3$, während Blanchet und Sell die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ aufgestellt hatten.

Es ist aus der Darstellung ersichtlich, dass Löwig und Weidmann mit einem unreinen Körper arbeiteten.

Sie sprechen die Vermuthung aus, dass sich der Petersilienkampher durch Oxydation ihres Productes bilden könnte, nämlich

$$C_{12}H_{16}O_3 + O_2 - H_2O = C_{12}H_{14}O_4.$$

Loose[2]) fand in altem Petersilienwasser lange, perlmutterglänzende Prismen, welche an der Oberfläche schwammen, und ein auf dem Boden des Gefässes befindliches, dem sublimirten Schwefel ähnliches, gelbes Pulver. Er stellte fest, dass sich dasselbe vom Kampher sehr unterscheidet, und glaubt, dass dieser durch Aufnahme von Sauerstoff in das gelbe Pulver übergeht.

---

[1]) Annalen d. Phys. u. Chem. 46. 53. Buchner, Repertorium f. d. Pharm. 70. 163. Brandes, Archiv d. Pharm. 24. II. Reihe. 208.

[2]) Brandes, Archiv d. Pharm. 63. II. Reihe. 267.

Als im Jahre 1849 die Pariser Pharmaceutische Gesellschaft sich durch den hohen Preisstand des Chinins veranlasst sah, einen Preis für ein Mittel auszuschreiben, welches geeignet wäre, das theure Chinin zu ersetzen, empfahlen Homolle und Joret[1]) in einer längeren Abhandlung eine aus dem Petersiliensamen gewonnene und weiter unten beschriebene, gelbe, ölige Flüssigkeit als bestes Surrogat der China und ihrer Alkaloide.

Sie fanden im Pesersiliensamen:

1. ein flüchtiges Oel,
2. ein festes, krystallinisches Fett, welches sie Petersilienbitter nannten und das bei 23° schmolz,
3. das von Braconnot[2]) schon früher beschriebene Apiin[3]),
4. Chlorophyll,
5. Tannin, anorganische Salze und endlich
6. die oben bereits erwähnte, gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche nicht flüchtig, schwerer wie Wasser und von eigenthümlichem Geruch war.

Dieses Oel, behaupteten sie, wäre das eigentlich fieberwidrige Prinzip des Petersiliensamens, und dieser gelben, öligen Flüssigkeit gaben sie den Namen „Apiol“. Homolle und Joret bereiteten dieses „Apiol“, indem sie den gepulverten Petersiliensamen mit 70—80procentigem Alkohol bis zur Erschöpfung des Samens behandelten, die vereinigten Auszüge mit Thierkohle entfärbten und bis auf ein Viertel ihres Volumens auf dem Wasserbade einengten.

Den Rückstand nehmen sie mit Aether oder Chloroform auf, destilliren die Hauptmenge derselben ab und lassen die letzten Reste des Lösungsmittels verdunsten. Nach Verreiben des Rückstandes mit $^3/_8$ seines Gewichts an gepulverter Bleiglätte wird derselbe 48 Stunden sich

[1]) Journ. d. Pharm. et d. Chem. 3ème Serie. 28. 212.
[2]) Annal d. chim. et d. phys. 3ème Serie. 9. 250.
[3]) Lindenborn, Dissertation Würzburg. 1867.

selbst überlassen und durch Kohle filtrirt. Das ins Filtrat gehende „Apiol“ ist rein, fast farblos und erinnert in seinem Geruch an den gepulverten Petersiliensamen.

Seine Dichtigkeit ist 1,078 (bei 12°); es trübt sich bei —12°, ohne fest zu werden und wird bei Erhöhung der Temperatur wieder durchsichtig. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichts 8° nach links, ist weder in kaltem noch in warmem Wasser löslich, wohl aber in Alkohol, Aether, Chloroform und verbrennt ohne Rückstand.

Apiol färbt sich mit Schwefelsäure roth und verharzt mit Salpetersäure. Chlor, Salzsäure und Ammoniak sind ohne Einwirkung.

Nach Homolle und Joret bewirkt 1 g Apiol, innerlich eingenommen, leichte Cerebralexcitation, 2—4 g dagegen Trunkenheit, Schwindel, Ohrensausen etc., also dieselben Erscheinungen, wie sie nach einer starken Dosis Chinin eintreten.

Ausser gegen gewisse Fieber empfahlen Homolle und Joret das Apiol gegen Menstrualkoliken und bei ausgebliebener Menstruation. Es ist einleuchtend, dass das Apiol dieser Forscher, auf die beschriebene Art bereitet, alles flüssige sowohl, wie auch alles feste, ätherische Oel des Petersiliensamens enthalten muss, also unter keinen Umständen einen reinen, einheitlichen Körper vorstellt, wie dies auch Whitney[1]), der die Arbeit von Homolle und Joret wiederholte, ganz richtig in seinem Berichte sagt.

Dieses „Apiol“ deckt sich daher nicht im Geringsten mit dem, was wir heute unter Apiol verstehen, weder in seiner Darstellungsweise, seinem äusseren Ansehen, noch seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften (s. Experim. Theil). Lindenborn[2]) und später v. Gerichten[3])

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. 10. 585.

[2]) Dissertation Würzburg 1867.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1478.

adoptirten den Namen „Apiol“ für das feste, krystallinische Oel des Petersiliensamens, also für den sogenannten Petersilienkampher, was man, wenn erst Ursprung und Begriff klargestellt ist, auch beibehalten kann.

Nach Analysen von Wandesleben[1]) soll dem Petersilienkampher die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ zukommen; doch erscheinen diese Analysen werthlos, da Wandesleben weder über die Herstellungsweise, noch über das Aussehen, noch über die Eigenschaften der analysirten Substanz das Geringste mittheilt. Lindenborn[2]) isolirte das Apiol, indem er frischen Petersiliensamen, gröblich gepulvert, der Destillation mit Wasser unterwarf, um das leichte, flüchtige und flüssige Oel zu entfernen, hierauf den Samen trocknete und ihn mit kochendem Weingeist auszog. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen. In diesen ging fast alles Oel über, während der nun hinterbliebene, braune Rückstand zum grössten Theil aus Apiin bestand.

Der Aether wurde abdestillirt, der verbleibende Rückstand mit Thierkohle gekocht, mit wenig kaltem Weingeist gewaschen, um die letzten Spuren des leichteren Oels zu entfernen, und wiederholt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Bei richtiger Concentration fielen zolllange, blendend weisse, spröde Nadeln des Apiols heraus, welche zwar nur schwach nach Petersilie rochen, aber stark danach schmeckten, bei der Berührung mit der Hand schmolzen und bei höherer Temperatur ruhig und unter geringer Braunfärbung siedeten. Die geschmolzene Masse wurde erst nach sehr langer Zeit wieder fest. Dagegen ging sie beim Umkrystallisiren aus Weingeist sofort wieder in die ursprünglichen Krystalle über.

Lindenborn's Analysen des Apiols stimmen mit denen von Blanchet und Sell überein; auch er nimmt als die

[1]) N. Jahrb. Pharm. XVI. 82.

[2]) Dissertation Würzburg. 1867.

einfachste Formel für das Apiol $C_{12}H_{14}O_4$ an, ohne freilich schwerer wiegende Gründe für die Grösse des Moleküls anzugeben.

Lindenborn's Vermuthung, dass das Apiol isomer mit der Oxyphensäure (Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$) sei, deren verdoppelte Formel sich von der des Apiols nur durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, erwies sich als nicht zutreffend. Die weiteren Angaben Lindenborn's bestätigten frühere Beobachtungen anderer Forscher, so über die blutrothe Lösung des Apiols in conc. Schwefelsäure, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser ein rothbrauner, flockiger Körper ausfällt; derselbe färbt sich mit Alkalien blaugrün. Eine krystallinische Substanz liess sich aus ihm nicht erhalten. Natrium war ohne Einwirkung auf geschmolzenes Apiol. In starker Salpetersäure, welche heftig einwirkt, löst sich Apiol mit gelber Farbe. Wasser fällt einen harzähnlichen, gelben Körper aus der Lösung, den Lindenborn für einen Nitrokörper hält. In den Mutterlaugen konnte er Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure nachweisen.

Von allen bisher angeführten Chemikern war keiner im Stande gewesen, durch Herstellung von Spaltungskörpern aus dem Apiol uns einen näheren Einblick in die Natur dieser höchst eigenthümlichen und interessanten Substanz zu verschaffen. Diese Thatsache ist nicht überraschend; denn das Apiol wird von den meisten Agentien theils verharzt, theils zerstört, und nur in wenigen Fällen ist es möglich, brauchbare Producte zu erhalten.

Erst v. Gerichten[1]) giebt in seiner bereits erwähnten Arbeit werthvolle Fingerzeige, freilich auch nicht genügend, um die Natur des Apiols weiter aufzuklären.

Vor allem ist seine Beobachtung zu erwähnen, dass man aus Apiol bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler und Verdünnen mit Wasser

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1478.

perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 53,5° erhält. In diesen Blättchen war eine Substanz gefunden, welche bei ihrer Beständigkeit und Reactionsfähigkeit hoffen liess, dass der Schleier, welcher bisher noch die Natur des Apiols verdeckt, gelüftet werden könnte.

Auf den weiteren Inhalt dieser Arbeit, so wie auch auf die höchst werthvollen Untersuchungen von Ciamician und Silber[1]), welche zu gleicher Zeit mit mir über Apiol arbeiteten, werde ich im experimentellen Theil näher eingehen.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 913.

Experimenteller Theil.

Die Herren Schimmel & Co. in Leipzig, deren Apiol ich hauptsächlich für die folgenden Untersuchungen benutzte, waren so freundlich mir mitzutheilen, wie sie es gewinnen. Mit gütiger Erlaubniss der genannten Herren will ich zur Vervollständigung der Monographie des Apiols dessen Herstellungsweise hier beschreiben.

Da das Kraut der Petersilie nur wenig Oel enthält, wird, um das Oel zu erhalten, nur der Samen verwendet, welcher mit Wasserdampf destillirt wird. Aus dem Oel trennt man den leichten von dem schweren Bestandtheil durch fractionirte Destillation mittelst Wasserdampf. Der schwerere Bestandtheil des Oels erstarrt dann in der Kälte und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 60 procentigem Weingeist reines Apiol. Die erst übergehenden Bestandtheile des Petersilienöls sind specifisch leichter als Wasser und bestehen hauptsächlich aus Terpenen. Das von mir benutzte Apiol bestand aus kleinen, weissen, silberglänzenden, prismatischen Nädelchen von angenehmem, aromatischem Geruch, der nicht an Petersilie erinnert.

Auf der Zunge schmolzen sie, verursachten im ersten Augenblick eine Kühlung, der aber bald ein höchst unangenehmes Brennen und Kratzen folgte. Den Schmelzpunkt des Apiols fand ich stets bei 30 °.

Es ist an der Luft beständig, vollständig neutral, unlöslich in kaltem und warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Aus viel Aether krystallisirt dasselbe in langen, seidenglänzenden Nadeln, die wie Phtalsäureanhydrid aussehen. Bei stärkerer Concentration erhält man aus der ätherischen Lösung eine zusammenhängende, compacte, krystallinische Masse, die sich in beliebige Formen schneiden lässt.

Die Eigenschaft, auf Papier einen Fettfleck zu hinterlassen, der beim Erwärmen wieder verschwindet, theilt das Apiol mit vielen ätherischen Oelen. Natrium oder Kalium wirkt auf geschmolzenes Apiol nicht ein, eben so wenig conc. Kalilauge; selbst bei einer Schmelze mit festem Stangenkali im Silbertiegel wurde es unverändert wieder erhalten. Eben so wenig reagirt es mit Essigsäureanhydrid, selbst im zugeschmolzenen Rohr nicht. Auch Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Gegen Reductionsmittel, wie Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol ist Apiol ebenfalls beständig.

Um den Siedepunkt zu bestimmen, wurden einige Gramm des Apiols in einem kleinen Fractionirkölbchen erhitzt. Bei 285—286° (uncorr.) unter dem Druck der Atmosphäre geht der grösste Theil des geschmolzenen Apiols unter ruhigem Sieden als schwach braun gefärbtes Oel in die Vorlage, während im Kölbchen eine braun-rothe Masse zurückbleibt, die, weiter erhitzt, einen höchst unangenehmen Geruch entwickelt.

Beim Lösen des Destillats in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels erhält man unverändertes Apiol in langen, glänzenden Nadeln wieder. Ciamician und Silber[1]) fanden den Siedepunkt ihres Apiols[2]) bei gewöhnlichem Druck bei 294°, bei 34 mm Druck bei 179°.

Eine Dampfdichtebestimmung gelang weder ihnen, noch mir.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 913.

[2]) von E. Merck, Darmstadt, bezogen.

I. Bestimmung des specifischen Gewichts des Apiols.

a. Zur Verwendung gelangte nadelförmiges Apiol.

Die Bestimmung erfolgte in einem Volumenometer nach Paalzow[1]). Dasselbe besteht aus einem Luftgefäss mit abgeschliffenem Rande, welches durch einen mit einem Hahn versehenen Deckel luftdicht verschlossen werden kann. Das Luftgefäss setzt sich in eine Messröhre fort, welche durch einen Kautschukschlauch mit einer ähnlich geformten Glasröhre verbunden ist. Letztere kann mittelst eines Schlittenapparates und einer Mikrometerschraube längs einem in mm getheilten Massstabe verschoben werden. Die Messröhre trägt 2 Marken, welche ein Volumen $a = 29{,}7952$ ccm einschliessen. Die Methode der Messung, welche auf einer Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes beruht, ist folgende:

Nachdem der Apparat mit der erforderlichen Menge Quecksilber gefüllt ist, wird der Schlitten so lange gehoben, bis der Quecksilber-Meniskus mit der oberen Marke der Messröhre zusammenfällt. Wird hierauf der Hahn des Deckels geschlossen, so befindet sich das abgeschlossene Luftquantum, es heisse v, unter dem Druck der Atmosphäre $= b$.

Dieses Luftquantum v lässt man durch Senken des Schlittens bis zur unteren Marke der Messröhre sich ausdehnen, also um den constanten Messraum $= a$. Ist dann die abgelesene Druckdifferenz, d. h. der Niveauunterschied der beiden Quecksilbersäulen $= d$, so besteht die Gleichung:

$$v : v + a = b - d_1 : b \qquad 1)$$

Man führt nun genau in derselben Weise einen zweiten Versuch aus, bei welchem die Substanz, hier das nadelförmige Apiol, dessen Volumen x bestimmt werden soll, in das Luftgefäss gebracht wird.[2])

---

[1]) Wiedem. Annalen XIII. 332. (1881).

[2]) vermittelst eines kleinen Bechergläschens, das bei dem vorhergegangenen Versuche sich ebenfalls und zwar leer im Luftgefässe befand.

Das nun abgeschlossene Luftquantum ist, wenn bei geöffnetem Hahne des Deckels die Quecksilbersäule auf die obere Marke der Messröhre einsteht, $v - x$, und befindet sich unter dem Drucke der Atmosphäre. Wird die Quecksilbersäule wieder bis zur zweiten, unteren Marke gesenkt, und ist die abgelesene Druckdifferenz $= d_2$, so besteht die Gleichung:

$$(v - x) : [(v - x) + a] = b - d_2 : b \qquad 2)$$

Aus den beiden Gleichungen 1 und 2 ergiebt sich durch Elimination von v das gesuchte Volumen

$$x = a \cdot b \cdot \frac{d_2 - d_1}{d_2 \cdot d_1} \qquad 3)$$

Die Druckdifferenz am Volumenometer wurde mit Hülfe eines Kathetometers, die Barometerstände mit Hülfe eines Fuess'schen Normalbarometers abgelesen. Es wurden je 3 von einander unabhängige Beobachtungsreihen gemacht.

Im Mittel ergab sich:

$b = 755{,}90$ mm bei $20{,}9^0$ C.,
$d_1 = 409{,}10$ mm,
$d_2 = 425{,}60$ mm.

Werden diese Werthe in die Formel 3) eingesetzt, so findet man für das gesuchte Volumen

$$x = \frac{29{,}7952 \cdot 75{,}59 \cdot 1{,}65}{42{,}56 \cdot 40{,}91} = 2{,}1343 \text{ ccm.}$$

Das absolute Gewicht des Apiols betrug 2,6220 g, daher das

$$\text{spec. Gewicht } \frac{2{,}622}{2{,}1343} = 1{,}23.$$

b. Bestimmung des spec. Gewichts des nach der Schmelzung erstarrten Apiols vermittelst des Volumenometers.

Das krystallisirte Apiol wurde geschmolzen, in ein Glasröhrchen gegossen und durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht.

Nach dem Zersprengen des Glases erhält man einen Cylinder aus Apiol, dessen spec. Gewicht nun in gleicher Weise wie bei a bestimmt wurde.

Im Mittel war $b = 752{,}70$ mm bei $20{,}5^0$,

$d_1 = 402{,}64$ mm,

$d_2 = 449{,}34$ mm,

mithin Volumen

$$x = \frac{29{,}7952 \cdot 75{,}27 \cdot 4{,}67}{40{,}264 \cdot 44{,}934} = 5{,}789 \text{ ccm.}$$

Das absolute Gewicht des Apiols betrug 7,429 g, folglich das

$$\text{spec. Gewicht } \frac{7{,}429}{5{,}789} = 1{,}28.$$

II. Bestimmung durch hydrostatische Wägung.

Zu diesem Zwecke musste im Apiolcylinder ein Coconfaden eingeschmolzen werden.

Es wurden 2 Bestimmungen ausgeführt, und war der mittlere Barometerstand 754,90 mm bei 20^0 C. Bei der ersten Bestimmung betrug das absolute Gewicht des Apiolcylinders 4,3604 g. Das Gewicht des verdrängten Wassers war 3,5934 g, das

spec. Gewicht also $= 1{,}21$.

Bei der zweiten Bestimmung betrug das absolute Gewicht des Apiolcylinders 13,897 g. Das Gewicht des verdrängten Wassers war 11,021 g, demnach das

spec. Gewicht $= 1{,}26$.

Drehung der Polarisationsebene.

Eine sehr concentrirte, alkoholische Lösung des Apiols wurde in die 20 cm lange Röhre des Mitscherlichschen Polarisationsapparates gebracht, welcher bei Anwendung einer Kochsalzflamme auf absolute Dunkelheit eingestellt war. Das Gesichtsfeld blieb dunkel, sowohl wenn die Röhre ohne Flüssigkeit, als auch wenn sie sich mit der Lösung zwischen den Nicols befand.

Elektrisches Leitungsvermögen.

Zur Untersuchung, ob eine alkoholische Apiollösung den elektrischen Strom leitet, wurde ein Stromkreis gebildet, in welchem als Kette ein Daniell'sches Element, als Messinstrument ein sehr empfindliches Siemens'sches Spiegel-Galvanometer benutzt wurde. Die Ablesung geschah mittelst Fernrohr und Scala. Bei Schliessung des Stromes erhielt man, wenn zunächst eine Säule von absolutem Alkohol mittelst Platinelektroden eingeschaltet war, einen Ausschlag von etwa 25 Scalentheilen. Dieser Ausschlag blieb indessen unverändert, wenn derselbe Strom durch dieselbe Quantität (Höhe und Breite gleich) einer sehr concentrirten alkoholischen Apiollösung gesandt wurde, so dass also die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols nicht verändert war. Die Concentration der Lösung war eine solche, dass 20 g Apiol in 108 ccm. absol. Alkohol gelöst waren, was bei mittlerer Zimmertemperatur, 20° C., der Sättigung entspricht.

Die oben besprochenen, physikalischen Bestimmungen wurden von mir im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

Herrn Dr. L. Grunmach sage ich für die mir freundlichst gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Analyse.

0,2092 g des aus Aether umkrystallisirten, im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Apiols gaben:

0,4978 g CO_2,
0,1201 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:
C 64,89	64,86 pCt.
H 6,38	6,30 „

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den von Blanchet und Sell, Lindenborn, v. Gerichten, und neuerdings von Ciamician und Silber erhaltenen überein.

Um Gewissheit zu haben, dass das Apiol nicht mit Wasser oder Alkohol krystallisirt, versuchte ich dasselbe bei 110—115° im Luftbade bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Da sich hierbei stets eigenartig riechende Dämpfe entwickelten, die sich zum Theil an der Glaswand des Trockenkastens zu concentrisch angeordneten, langen Nadeln verdichteten, so war ein constantes Gewicht nicht zu erzielen.

Das geschmolzene, schwach gelblich gefärbte Oel erstarrte beim Erkalten schon nach wenigen Stunden zu einer harten, spröden, noch etwas gelb gefärbten Krystallmasse. Dieselbe zeigte ein merkwürdiges Verhalten gegen Alkohol und Natrium. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung mit einer Spur metallischen Natriums, so beobachtet man eine prächtig violette Farbenreaction, welche alsbald in dunkelroth übergeht. Nach ganz kurzer Zeit nimmt die Lösung ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

Diese Erscheinung scheint jedoch von einer unbedeutenden Verunreinigung herzurühren, die sich vielleicht beim Erhitzen durch eine geringe Zersetzung des Apiols gebildet hat.

Sämmtliche übrigen Eigenschaften des erhitzten Products stimmen vollständig auf Apiol, und die Analyse ergab dieselben Zahlen wie für krystallisirtes Apiol.

Analyse.

0,2864 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben:

0,6818 g CO_2,

0,1673 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:
C 64,92	64,86 pCt.
H 6,49	6,30 „

Ein mehrere Jahre lang in der Sammlung des organischen Laboratoriums der technischen Hochschule in Charlottenburg aufbewahrtes Apiol, welches aus der gleichen Quelle wie das meinige stammte und bei seinem Bezuge schön krystallinisch gewesen war, hatte sein Aussehen vollständig verändert.

Im verschlossenen Gefässe war es ganz zusammengesintert, sehr hart geworden und hatte seinen Geruch völlig verloren.

Es war interessant festzustellen, ob und wie weit es wieder in seinen ursprünglichen Zustand übergeführt werden könnte. Aus Alkohol und Aether erhielt man die ursprünglichen Krystalle quantitativ wieder, welche auch den richtigen Schmelzpunkt besassen.

Den Geruch bekamen jedoch die Krystalle sehr auffallender Weise nicht zurück.

Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Apiol.

Apiol und fast alle seine Derivate geben mit conc. Schwefelsäure charakteristische Farbenerscheinungen.

In kleinen Mengen in ein von Eis umgebenes Schälchen mit conc. Schwefelsäure nach und nach eingetragen, löst sich Apiol mit blutrother Farbe.

Wird umgekehrt conc. Schwefelsäure zu gut gekühltem Apiol tropfenweise zugegeben, so tritt nach kurzer Zeit plötzlich Erwärmung und starke Dampfentwickelung ein, unter vollständiger Zerstörung des Apiols und unter Abscheidung von Kohle.

Giesst man die blutrothe Lösung auf Eisstückchen, so scheiden sich braune Flocken ab, die auf einem Filter von überschüssiger Schwefelsäure durch Auswaschen mit Wasser befreit wurden. Der trockene, braune Körper löst sich ausser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in Alkalien und zwar mit dunkelgrüner Farbe, welche bald in schmutzig braun umschlägt.

Es gelang jedoch in keiner Weise, ein fassbares Product zu erhalten, da sich der braune Körper aus seinen Lösungen stets schmierig, nie krystallinisch ausscheidet. Mit festem Stangenkali im Silbertiegel geschmolzen, wurde der braune Körper vollständig zerstört.

Verhalten des Apiols gegen Salpetersäure.

Concentrirte Salpetersäure (1,48) wirkt äusserst heftig unter Zischen und Kohlensäure-Entwickelung auf Apiol ein, wobei es sich löst. Durch Verdünnen mit Wasser fällt ein Harz heraus, welches auf dem Platinblech unter schwacher Verpuffung verbrennt.

Auch hieraus war ein krystallinischer Körper nicht zu erhalten.

Wenn man Apiol mit verdünnter Salpetersäure (1,20) [1 g Apiol mit 10—15 ccm Säure] im Kölbchen am Rückflusskühler längere Zeit kocht, so findet anfangs ebenfalls eine heftige Einwirkung statt.

Das Apiol ballt sich zu einem braunen Harze zusammen, das erst nach und nach gelöst wird. Wasser bewirkt keine Fällung; dagegen scheiden sich bei starker Einengung reichlich Krystalle von Oxalsäure aus, welche als solche sowohl durch ihr in Essigsäure unlösliches Calciumsalz erkannt wurde, als auch dadurch, dass sie beim Kochen mit conc. Schwefelsäure brennbares Kohlenoxyd entwickelte. Pikrinsäure habe ich dabei niemals nachweisen können.

Apiol, mit ganz verdünnter Salpetersäure (1,07) längere Zeit auf 130° im Rohr erhitzt, ergab dasselbe Resultat.

Verhalten des Apiols gegen Chlor und Phosphorpentachlorid.

Eine kleine Menge Apiol wurde in Chloroform gelöst, die Lösung gut gekühlt und trockenes Chlor eingeleitet.

Schon nach wenigen Augenblicken färbt sich die Lösung unter starker Erwärmung dunkelroth, bei weiterem

Einleiten verschwindet diese Färbung wieder. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Chlors und des Chloroforms bleibt ein röthlich gefärbtes, zähes Oel zurück, an dem alle Versuche, es zum Krystallisiren zu bringen, scheiterten. Beim Destilliren verkohlt es vollständig.

Auch beim einstündigen Kochen von 1 g Apiol (in 3 ccm Benzol gelöst) und 1 g Phosphorpentachlorid ist nichts Brauchbares zu erhalten. Das Phosphorpentachlorid löst sich allmälig auf und der ganze Kolbeninhalt nimmt eine rothe Farbe an. Wird das Benzol verjagt und das zurückbleibende, grünlich aussehende Oel mit Wasser so lange gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, so erhält man ein gelbliches Oel, welches nicht erstarrt und sich nicht zu weiteren Untersuchungen eignet.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Apiol.

1 g Apiol wurde mit 5—6 g Jodwasserstoffsäure (1,7) und $^1/_2$ g rothem, amorphem Phosphor 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre in eine Kältemischung gestellt; beim Oeffnen der Capillare in der Flamme entwich in starkem Strom ein Gas, das sich schon durch den Geruch als Jodalkyl zu erkennen gab.

Erhitzt man das geöffnete Rohr im Wasserbade am absteigenden Kühler, so gehen in die Vorlage einige Tropfen einer hellen, äusserst leicht flüchtigen Flüssigkeit über, aus welcher sich beim Versetzen mit conc. Salpetersäure (1,48) sofort Jod ausscheidet.

Der Rückstand im Rohr bestand aus einer zähen, dunklen Masse, die sich beim Erwärmen in kohlensaurem Natron, Natronlauge, Ammoniak löste. Durch Säuren wurde ein dunkelbrauner Körper abgeschieden, aus welchem unter keinen Umständen, weder durch Destillation mit Wasserdampf, Extrahiren mit Aether etc., noch durch Kochen mit Thierkohle ein brauchbares Product erhalten werden konnte.

Die Abspaltung von Alkyljodiden erfolgt übrigens auch schon beim Erhitzen des Apiols mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Aber auch bei dieser Abänderung des Verfahrens besitzt der Rückstand dieselben unerquicklichen Eigenschaften, wie der bei hoher Temperatur und unter höherem Druck erhaltene.

Auch die Anwendung von mit Jodwasserstoffsäure-Gas gesättigtem Eisessig an Stelle der concentrirten Jodwasserstoffsäure ergab bezüglich des entalkylirten Products kein anderes Resultat.

Selbst als ich an Stelle der Jodwasserstoffsäure mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig zur Abspaltung der Alkyle anwandte, war es mir nicht möglich, das entalkylirte Product aus dem harzigen Rückstande zu isoliren.

Dagegen gelang es mir, die Alkylhalogenüre in reichlicherer Menge auf folgende Weise zu erhalten.:

4 g Apiol wurden mit 25 g Jodwasserstoffsäure (1,7) und 4 g rothem Phosphor in einem Kolben mit absteigendem Kühler 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Am Kühler war ein rechtwinklig gebogener, an dem einen Ende zu einer feinen Spitze ausgezogener Vorstoss, gut verkorkt, angebracht. Das fein ausgezogene Ende desselben reichte bis auf den Boden eines in guter Kühlung gehaltenen kleinen Fractionirkölbchens und war ebenfalls luftdicht mit letzterem verbunden. Um ein Entweichen der leicht flüchtigen Jodalkyle zu verhindern, war das seitliche Rohr des Fractionirkölbchens mittelst eines gut schliessenden Gummischlauchs mit einer in Quecksilber tauchenden dünnen Glasröhre verbunden.

Erst nach zweistündigem Erhitzen zeigten sich Tropfen von Jodalkylen am Boden des Fractionirkölbchens. Der Siedepunkt derselben wurde bei 44° gefunden, woraus hervorgeht, dass Methyljodid vorlag. Das Apiol enthält also, wie so viele Pflanzenstoffe, Oxymethyl-Gruppen.

Einwirkung von Brom auf Apiol.

Tribromapiol.

Man lässt eine Lösung von 10 g Brom in ca. 10 ccm Schwefelkohlenstoff aus einem kleinen Scheidetrichter langsam zu einer durch Wasser gekühlten Lösung von 5 g Apiol in 10 ccm Schwefelkohlenstoff unter stetigem Umschütteln fliessen. Die Hauptmenge des Broms wird unter Ausstossung von Bromwasserstoffdämpfen rasch absorbirt. Behufs Vertreibung des überschüssigen Broms und des Schwefelkohlenstoffs wird die braune Lösung des Reactionsproducts auf einem grossen Uhrglas im Abzuge der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die zurückbleibende, dunkle, zähe Masse wird mit absolutem Alkohol verrieben und diese Operation nach Verdunsten desselben 2—3 mal wiederholt. Auf diese Weise erhält man eine weiche, gelbliche, zähe Masse, die, längere Zeit gerieben, allmälig erstarrt. Die feste Substanz wird durch Auftragen auf porösen Thon von den letzten öligen Beimengungen befreit und in einem kleinen Schälchen so lange und so oft mit wenigem absolutem Alkohol innig verrieben, bis das Ungelöste rein weiss erscheint. Wird dieses mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man glänzende, weisse, flache Nadeln, die bei 88—89° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der angewandten Apiolmenge. Die Nadeln sind leicht löslich in heissem Alkohol, kaltem Eisessig, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol, dagegen unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in Alkali. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich schwer mit violetter Farbe.

Analysen.

I. 0,2216 g der bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Substanz gaben:

0,2596 g CO_2,

0,0596 g H_2O.

II. 0,2014 g Substanz gaben bei der Brombestimmung mit gebranntem Marmor

0,2459 g Ag Br.

Gefunden:		Berechnet für:		
I.	II.	$C_{12}H_{11}Br_3O_4$,	$C_{12}H_{13}Br_3O_4$	
C 31,95		31,37	31,23	pCt.
H 2,99		2,39	2,82	„
Br	51,95	52,29	52,06	„

Oxydation des Apiols mit Chromsäure.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 1 g Apiol in 2 ccm Eisessig wird die kalte Lösung von 2 g Chromsäure in schwach mit Wasser verdünntem Eisessig (3 ccm) tropfenweise zugegeben, wobei jeder Tropfen, besonders im Anfang, heftig reagirt. Nachdem die Chromsäurelösung vollständig verbraucht ist, wird die ganze Flüssigkeit mässig mit Wasser verdünnt, worauf sich kleine, zu Klumpen geballte Nadeln ausscheiden, die vom Chromoxyd durch Auswaschen mit Wasser befreit werden. Das hellgelbe Rohproduct bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, schneeweisse, kleine, verfilzte Nadeln, die bei 102° schmelzen und sich völlig neutral verhalten. Zuweilen beobachtete ich unter denselben Versuchsbedingungen, dass sich beim Verdünnen mit Wasser keine Nadeln, sondern ein nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel ausschied. Da ich aber immer gleichzeitig gleichartige Versuche mit dem weiter unten beschriebenen Isapiol machte und hieraus die gleichen Nadeln ohne Schwierigkeit in besserer Ausbeute erhielt, unterliess ich es, dieser eigenthümlichen Erscheinung nachzuforschen.

Die detaillirte Beschreibung des Körpers erfolgt weiter unten beim Isapiol; ich will indess schon hier bemerken, dass das Oxydationsproduct, welches ich aus Apiol und Isapiol mittelst Chromsäure erhielt, identisch ist mit dem

von Ciamician und Silber[1]) aus Apiol mittelst doppelchromsaurem Kali und Schwefelsäure gewonnenen.

Es war ursprünglich meine Absicht, der Einwirkung der verschiedenen Oxydationsmittel auf Apiol und Isapiol eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da ja gerade Oxydationsproducte in vielen Fällen Rückschlüsse auf die Constitution der Grundsubstanz zu ziehen gestatten. Ich begann daher eine Versuchsreihe über das Verhalten der beiden Apiole zu Chromsäure und Permanganat, war damit jedoch noch nicht ganz zu Ende und eben im Begriff, meine bis dahin, auch nach anderer Richtung, gewonnenen Resultate an die Redaction der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft abzusenden, als eine Publication der Herren Ciamician und Silber[1]) über den gleichen Gegenstand erschien, worin dieselben die Herstellung des oben erwähnten Oxydationsproducts beschreiben und weitere Mittheilungen über Oxydation mit Permanganat in Aussicht stellten.

Damit hatten die Herren die Priorität für die Bearbeitung des Apiols erlangt. Nach vorhergegangener Verständigung mit den genannten Herren überliess ich denselben die weitere Untersuchung derjenigen Oxydationsproducte, welche sie aus Apiol und Isapiol mit Hülfe von Chromsäure und Permanganat erhalten hatten, habe aber leider dadurch den hoffnungsvollsten Theil des Themas verloren. Eine vorläufige Notiz über den damaligen Stand meiner Arbeiten ist dann in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft vom Jahre 1888 Seite 1192 erschienen.

Verhalten des Apiols zu alkoholischem Kali.

Isapiol.

Von Gerichten[2]) erhielt durch zwölfstündiges Kochen von Apiol mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 914.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1478.

und darauffolgender Verdünnung der Lösung mit Wasser perlmutterglänzende, rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 53,5 °. Er analysirte dieselben und unterwarf sie der Einwirkung von Chromsäure, übermangansaurem Kali und Salpetersäure, ohne jedoch ihre Zusammensetzung feststellen zu können.

Die von mir ausgeführten Analysen und meine sonstigen Beobachtungen führten mich zu der Annahme, diese Blättchen seien nichts anderes als ein Isomeres des Apiols, und Ciamician und Silber,[1]) die später zu dem gleichen Resultate kamen, schlugen mit Recht den Namen „Isapiol" für diesen Körper vor.

Das Isapiol ist ohne Schwierigkeit zu beschaffen und empfiehlt sich wegen seiner weit grösseren Reactionsfähigkeit besser zur Untersuchung, als das Apiol selbst.

Darstellung des Isapiols.

In einem Kolben werden 18 g möglichst reines, zerkleinertes Stangenkali mit 90 ccm absolutem Alkohol so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Kalistückchen verschwunden sind. Man unterbricht das Kochen und lässt die Lösung einige Zeit stehen, bis sich das ungelöste kohlensaure Kali zu Boden gesetzt hat. Die klare, alkoholische Kalilösung wird in einen Kolben, in welchem sich 20 g Apiol befinden, gegossen. Das Apiol löst sich beim Schütteln leicht auf. Die Lösung wird 9 Stunden auf dem Sandbad am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit hat die ganze Flüssigkeit eine röthliche Farbe angenommen und scheidet beim Erkalten einen aus schwach gelblich gefärbten, glitzernden Blättchen bestehenden Krystallbrei ab.

Die Mutterlaugen werden zweckmässig noch einige Male in derselben Weise behandelt und geben entweder

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1621.

beim blossen Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser noch weitere, wenn auch geringere Krystallausscheidungen.

Auf diese Weise habe ich öfters 100 g Apiol auf einmal verarbeitet und eine Ausbeute von ca. 84 pCt. erhalten.

Ich will hier ausdrücklich constatiren, dass ein anderes Product neben dem Isapiol bei dieser Reaction nicht entsteht. Die gewonnenen Krystalle, die einen der Heringslake nicht unähnlichen Geruch besitzen, (jedoch nicht etwa durch Trimethylamin verunreinigt sind) werden vom anhaftenden Alkali durch reichliches Waschen mit Wasser befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so schwach gelb gefärbte, atlasglänzende, quadratische Blättchen, die bei 55,5° schmelzen, bei 50° wieder erstarren und unter atmosphärischem Druck, unter starker Zersetzung bei 300° (uncorr.) sieden.

Ciamician und Silber[1]) fanden den Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei 303—304°, bei 33 mm Druck bei 189°.

Isapiol ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht in heissem Alkohol, kaltem Aether, Petrolaether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Isapiol eine blutrothe Lösung, aus welcher Wasser einen braunen Körper fällte, den ich nicht zu krystallisiren vermochte.

Concentrirte wässerige Kalilauge greift Isapiol nicht an, und auch aus der Schmelze mit festem Kalihydrat wurde unverändertes Isapiol wieder gewonnen. Natrium und Kalium sind gleichfalls ohne Einwirkung.

Auch Essigsäureanhydrid, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verändern das Isapiol nicht.

Herr Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1622.

krystallographische Untersuchung des Isapiols auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals danke:

„Isapiol,
$C_{12}H_{14}O_4$,

monosymmetrisch:

a : b : c = 0,8761 : 1 : 1,8029,
$\beta = 89^0\ 5^1/_2{}'$.

Beobachtete Formen $c = \{001\}$ o P,

$m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} \frac{P}{r} \infty$ und $s = \{101\} -\frac{P}{r} \infty$.

Schwach gelblich gefärbte, unvollkommene Krystalle, dünn tafelförmig nach der Basis. Die Randflächen q und s finden sich nur an den besser ausgebildeten Individuen und treten stets untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
m : m = 110 : 110 =	82° 26′	—
m : c = 110 : 001 =	89° 19′	—
s : c = 101 : 001 =	63° 21′	—
s : m = 101 : 110 =	47° 17′	47° 21′
q : c = 011 : 101 =	60° 54′	60° 59′
q : m = 011 : 110 =	54° 6′	54° 25′
q : m = 011 : 110 =	55° 22′	55° 13′

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen, wird ganz am Rande des Gesichtsfeldes eine Axe bemerkbar."

Analysen.

I. 0,2197 g der bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Substanz gaben:
0,5206 g CO_2,
0,1272 g H_2O.

II. 0,2129 g Substanz gaben:
0,5063 g CO_2,
0,1237 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{12}H_{14}O_4$
C 64,62	64,85	64,86 pCt.
H 6,43	6,45	6,30 „

Ciamician und Silber[1]) fanden die gleichen Zahlen, dagegen v. Gerichten[2]) an C = 64,9; 65,6; 65,8; an H = 5,6; 5,4; 5,5. Es ist ganz unzweifelhaft, dass Letzterer nicht ganz reine Substanz analysirt hat. Er fand auch den Schmelzpunkt 2° zu niedrig. Nach meinen Analysen ist die Zusammensetzung des Apiols und des Isapiols dieselbe; vergleicht man weiter den nicht zu grossen Unterschied in den Schmelz- und Siedepunkten beider Substanzen, so glaube ich berechtigt zu sein, das Isapiol als ein Isomeres (nicht etwa als ein Polymeres) des Apiols zu betrachten. Die physiologischen Eigenschaften des Isapiols untersuchten die Herren DDr. F. Cervellin und H. Lusanna auf Veranlassung von Ciamician und Silber[3])

Der Vollständigkeit halber füge ich hier an, was die Erstgenannten darüber mittheilen:

„Das Isapiol übt eine ausgesprochene Wirkung auf das vasomotorische System aus. — In kleinen Dosen von 0,2 — 0,4 g innerlich verabreicht, verursacht es eine halbe oder eine Stunde nach dem Einnehmen Erregung des Herzens, bei kräftigem und ausgedehntem Pulsgang, bei grösseren Dosen, 0,6 — 0,8 g, tritt dicroter Puls auf, der lange, selbst mehrere Tage nach erfolgter Verabreichung des Präparats andauert, wenn es vorher durch einige Tage in Gebrauch war; in einigen Fällen werden auch Arhythmie des Herzens und unregelmässiger Pulsgang beobachtet. Wie das natürliche Apiol, verursacht das Isapiol Kopfschmerzen und vorübergehende Trunkenheit. Nach wiederholter Einnahme treten Ver-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1622.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1479.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1632.

dauungsstörungen, Appetitlosigkeit und sogar Fieber ein. — Gegen Dysmenorrhöe erwies es sich ebenso erfolglos, als bei einem Fall von Wechselfieber.

Bestimmung der Molekulargrösse des Isapiols nach der Raoult'schen Methode.

Diese Bestimmung des Molekulargewichts eines Körpers aus der Gefrierpunktserniedrigung seiner verdünnten Lösung hat in der kurzen Zeit ihres Bekanntseins zu so schönen Resultaten geführt, dass ich mir beim Isapiol von ihrer Anwendung Erfolg versprach.

Der Versuch hat mich in dieser Annahme nicht getäuscht.

Ich unternahm denselben gemeinschaftlich mit Herrn stud. Homans. Es wurden 6,0470 g Phenol angewandt, dessen Erstarrungspunkt bei 3maligem Versuch übereinstimmend bei 32,270° gefunden worden war.

In diesem Phenol wurden 0,1435 g Isapiol gelöst; nunmehr war der Erstarrungspunkt des Phenols, bei 3maligem Versuch, constant bei 31,495°.

Die Depression beträgt also:

$$\begin{aligned} & 32{,}270^{0} \\ -\ & 31{,}495^{0} \\ \hline = \ & 0{,}775^{0} \end{aligned}$$

Daraus berechnet sich also das Molekulargewicht

$$M = \frac{0{,}1435 \cdot 75 \cdot 100}{6{,}1905 \cdot 0{,}775} = 224.$$

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4 = 222$.

Verhalten des Isapiols zu Jodwasserstoffsäure.

(Ermittelung der (OCH_3) Gruppen.)

Ebenso wie beim Apiol, war es mir auch beim Isapiol nicht möglich, trotz der mannigfaltigsten Versuche mit Jodwasserstoffsäure (1,7), Salzsäure (1,19) etc. den entmethylirten, eventuell reducirten Körper zu fassen.

Die folgende quantitative Bestimmung der Methoxyl-

gruppen führte ich nach der eben so eleganten wie vorzüglich genauen Methode von Zeisel[1]) aus. Diese Methode beruht bekanntlich darauf, dass die aus einer Substanz durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,7) abgespaltenen Jodalkyle in alkoholische Silbernitratlösung geleitet werden, wobei Silberjodid ausfällt. Dabei passiren die flüchtigen Alkyle ausser einen warm gehaltenen Kühler auch einen erwärmten Geissler'schen Kaliapparat, in welchem sich in Wasser suspendirter, amorpher rother Phosphor befindet, um event. übergehende Jodwasserstoffsäure zurückzuhalten. Aus der Menge des Jodsilbers lässt sich alsdann der Gehalt an Oxymethylgruppen berechnen.

Wegen der leichten Zerbrechlichkeit des Kaliapparats habe ich anstatt der starren Verbindung, wie sie Zeisel angiebt, bei diesen Apparaten die Verbindung mittelst gut schliessender Gummischläuche hergestellt.

I. Bestimmung:

0,2713 g der aus absol. Alkohol umkrystallisirten und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

0,5741 g AgJ.

II. 0,2720 g Substanz gaben:

0,5829 gr Ag J.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$
2 (OCH_3) 27,91	28,27	27,93 pCt.

Einwirkung von Chlor und Phosphorpentachlorid auf Isapiol.

Chlor liefert mit Isapiol dieselben unerquicklichen Producte, wie sie Apiol giebt.

Dagegen gelang es mir, bei Anwendung von Phosphorpentachlorid aus Isapiol einen schön krystallisirten Körper zu erhalten.

---

[1]) Wiener Monatshefte f. Chem. VI. 989.

Zu 3 g in 10 ccm Benzol gelöstem und in einem Kölbchen befindlichen Isapiol werden 3 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid zugegeben und 1 Stunde am Rückflusskühler gelinde gekocht. Das Phosphorpentachlorid löst sich unter Entwickelung von Salzsäure langsam auf, während der Kolbeninhalt eine rothe Lösung bildet.

Nach vollständigem Verjagen des Benzols bleibt ein grünlich gelbes, consistentes Oel zurück, welches zur Zerstörung des überschüssigen Phosphorpentachlorids so lange mit Wasser verrieben und ausgewaschen wird, bis Lackmus durch das Waschwasser nicht mehr geröthet wird. Nach kurzer Zeit erstarrt dann das Oel zu einem hellgelben Kuchen, der durch wiederholtes Auspressen zwischen Filterpapier und Auftragen auf poröses Porzellan von den letzten öligen Bestandtheilen befreit wird. Die trockene Substanz wird in einer Schale mit absolutem Alkohol verrieben, bis das Ungelöste schneeweiss aussieht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren desselben aus Petrolaether erhält man kleine, glänzende, weisse Säulen, die bei 87° schmelzen. Das Chlorproduct ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in Alkalien, schwerlöslich in kaltem Petrolaether und absolutem Alkohol, dagegen leichtlöslich in Eisessig, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, heissem Petrolaether und heissem absoluten Alkohol.

In conc. Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe.

Analysen.

I. 0,1978 g der bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Substanz gaben:

0,3593 g CO_2,

0,0919 g H_2O.

II. 0,1813 g Substanzen gaben:

0,3295 g CO_2,

0,0824 g H_2O.

III. 0,2116 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung mit gebranntem Marmor:
0,2099 g Ag Cl.

IV. 0,1873 g Substanz gaben:
0,1847 g Ag Cl.

	Gefunden:				Berechnet für:	
	I.	II.	III.	IV.	$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$;	$C_{12}H_{14}O_4Cl_2$.
C	49,54	49,56			49,47	49,14 pCt.
H	5,16	5,05			4,12	4,77 „
Cl			24,54	24,39	24,39	24,23 „

Trotz der gut unter sich übereinstimmenden Analysen (die Controllanalysen rühren von einer zweiten Darstellung her) ist es nach diesen nicht zu unterscheiden, ob hier ein Substitutions- oder ein Additionsproduct des Isapiols vorliegt.

Darauf komme ich am Schluss dieser Abhandlung nochmals zurück. Jedenfalls zeigt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, dass im Isapiol eine Aldehyd- oder Ketongruppe nicht vorhanden ist; denn ein Austausch von Sauerstoff gegen Chlor hat den Analysen zufolge nicht stattgefunden.

Tribromisapiol.

Weit leichter als beim Apiol bildet sich eine Bromverbindung beim Isapiol.

In einem Bechergläschen werden 5 g Isapiol in 15—18 ccm Eisessig gelöst. Dieses Lösungsmittel ist hier dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen.

Zu der gut gekühlten Lösung lässt man unter öfterem Schütteln derselben aus einem Scheidetrichter tropfenweise 11 g Brom fliessen.

Während das Brom von der Isapiollösung absorbirt wird, entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, und bevor noch die letzten Tropfen des Broms zugeflossen sind, erstarrt der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei.

Nachdem das überschüssige Brom verjagt ist, werden die Krystalle auf einem Filter mit Wasser gewaschen, bis der Rückstand völlig farblos erscheint.

Die Ausbeute bei dieser Reaction, welche nach der Gleichung

$$C_{12}H_{14}O_4 + Br_6 = C_{12}H_{11}Br_3O_4 + 3HBr$$

verläuft, entspricht der theoretischen. Ich erhielt stets die doppelte Menge Bromproduct von der angewandten Menge des Isapiols.

Aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt, bildet das Bromproduct kleine, schneeweisse, glänzende, dicke Säulen, die bei 120—121° schmelzen.

Aus absolutem Alkohol war die Substanz niemals in Krystallen erhalten worden, sondern stets als ein Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Das Bromisapiol ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in den Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, heissem Alkohol, heissem Eisessig und heissem Petrolaether.

In conc. Schwefelsäure löst es sich mit röthlichblauer Farbe. Die Krystalle wurden bei 80° getrocknet. Höher erhitzt schwärzen sie sich.

Analysen.

I. 0,2082 g der bei 70—80° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

0,2392 g CO_2,

0,0535 g H_2O.

II. 0,2405 g Substanz gaben:

0,2957 g ApBr.

Gefunden:		Berechnet für:		
I.	II.	$C_{12}H_{11}Br_3O_4$	$C_{12}H_{13}Br_3O_4$	
C 31,33		31,37	31,23	pCt.
H 2,85		2,39	2,82	„
Br	52,32	52,29	52,06	„

Versuche, dieses Bromderivat mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu oxydiren, führten anscheinend zu einer vollständigen Verbrennung, da sich nie ein festes oder flüssiges Oxydationsproduct isoliren liess. Das Gleiche war der Fall bei Anwendung von Salpetersäure und von Chromsäure.

Oxydation des Isapiols mit Chromsäure.

Apiolaldehyd.

v. Gerichten[1]) erwähnt bereits, dass er aus Isapiol und Chromsäuremischung Nadeln erhielt, die er aber weiter nicht untersuchte. Diesen Versuch v. Gerichten's wiederholte ich in der Absicht, das Product näher kennen zu lernen.

Anstatt Chromsäuremischung verwendete ich Chromsäure in Eisessiglösung.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei dieser Oxydation sowohl aus Apiol wie aus Isapiol derselbe Körper. Doch ist es vortheilhafter, vom Isapiol auszugehen.

Zu 3 g in Eisessig gelöstem Isapiol wird eine heisse Lösung von 6 g Chromsäure in 9 ccm mit wenig Wasser verdünntem Eisessig in kurzen Zwischenräumen, unter gutem Schwenken der Isapiollösung gegeben. Jeder Zusatz von Chromsäure erzeugt eine heftige Reaction unter Entwickelung von eigenthümlich riechenden Dämpfen und unter Umherschleudern des Kolbeninhalts.

Das heisse Reactionsgemisch wird bis zum Erkalten sich selbst überlassen und dann mit ca. 150 ccm Wasser versetzt. Allmälig scheiden sich die Nadeln des Apiolaldehyds aus.

Nach einstündigem Stehen werden die Nadeln abfiltrirt, gut ausgewaschen, auf Thon getrocknet und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) Bericht d. D. chem. Ges. 9. 1478.

Die Ausbeute an rohem Product beträgt 35—38 pCt. des angewandten Gewichts des Isapiols. Beim Destilliren der von den Nadeln abfiltrirten Mutterlauge mit Wasserdampf ging nichts Bemerkenswerthes in die Vorlage. Ein Versuch, dass Isapiol mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu oxydiren (nach der Vorschrift, wie sie Fittig bei seiner Oxydation von Toluol und Xylol zu Isophtalsäure angiebt), führte ebenfalls zu den Nadeln des Aldehyds, doch war die Ausbeute eine viel geringere. Aus dem kochenden Reactionsgemisch entwickelten sich nach Acetaldehyd riechende Dämpfe. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Oxydationsproduct bildet feine, weisse, verfilzte Nadeln, die bei 102° schmelzen und bei 315° unter Zersetzung sieden. Die völlig neutralen Nadeln lösen sich nur spurenweise in kaltem Wasser, wenig in Petrolaether, leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Mit conc. Schwefelsäure geben sie eine orangegelbe Lösung.

Analysen.

I. 0,2163 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben:
0,4506 g CO_2,
0,0949 g H_2O.

II. 0,2175 g der Substanz gaben:
0,4520 g CO^2,
0,0966 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{10}H_{10}O_5$
C 56,81	56,68	57,14 pCt.
H 4,87	4,93	4,76 „

Analyse und Eigenschaften zeigen, dass diese Verbindung mit der inzwischen auch von Ciamician und Silber[1]) durch doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1627.

erhaltenen Substanz, welche von ihnen als Apiolaldehyd erkannt und benannt wurde, identisch ist. Hervorheben möchte ich noch, dass ich die Zusammensetzung dieser Substanz bereits veröffentlicht hatte,[1]) ehe dies durch Ciamician und Silber geschah.

Der Aldehyd bildet sich aus Isapiol bereits in der Kälte und zwar ohne die heftigen Reactionserscheinungen.

2 g Isapiol werden in einem Kölbchen in 10 ccm Eisessig gelöst, das Kölbchen mit Eis gut gekühlt und zu dieser Lösung eine abgekühlte Auflösung von 2 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig tropfenweise zugesetzt. Das Reactionsgemisch wird filtrirt und 6—8 Stunden sich selbst überlassen. Durch Verdünnen mit Wasser und eventuelles Reiben der Glaswand mit einem Glasstab erscheinen in reichlicher Menge dieselben Nadeln, welche oben beschrieben wurden. (Ausbeute gegen 35 pCt.)

Um mir über die Constitution des Körpers Klarheit zu verschaffen, löste ich ihn in wenig Alkohol und kochte ihn mit gleichen Theilen salzsauren Phenylhydrazins und wasserfreien Natriumacetats 1 Stunde am Rückflusskühler.

Nach Vertreiben des Alkohols wurde die erhaltene braune Masse filtrirt, ausgewaschen und aus kochendem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine, starke, braune Säulen aus, die Stickstoff enthielten und bei 95° schmolzen.

Eine weitere Untersuchung habe ich aus den bereits mitgetheilten Gründen unterlassen müssen. Jedoch haben Ciamician und Silber[2]) unzweifelhaft nachgewiesen, dass die Nadeln einen Aldehyd vorstellen. Sie gewannen denselben durch Kochen des Isapiols theils mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, theils mit Chromsäure in Eisessiglösung und stellten fest, dass sich Acetaldehyd resp. Essigsäure bei dieser Reaction bildet.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1193.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1626.

Sie stellten aus den Nadeln die Bisulfitverbindung dar, ferner mit salzsaurem Hydroxylamin das Apiolaldoxim und aus diesem die Acetylverbindung[1]). Durch Oxydation des Aldehyds mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung erhielten sie in fast theoretischer Ausbeute die bei 175° schmelzende Apiolsäure[2]), so dass kein Zweifel über den Aldehydcharakter der Nadeln obwalten kann.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure (1,35) auf Apiolaldehyd erhielten Ciamician und Silber[3]) einen Nitrokörper, dessen Formel $C_7H_7NO_5$ sie noch nicht als sicher gelten lassen wollen.

Ich erhielt dagegen beim tropfenweisen Zugeben von 2 ccm Salpetersäure (1,48) zu ½ g Apiolaldehyd, wobei sich eine rothe Lösung bildet, und beim Verdünnen derselben mit Wasser einen Nitrokörper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselben bei 116° schmelzenden goldgelben Nadeln bildet und dieselben Eigenschaften zeigt, wie das weiter unten beschriebene, aus Isapiol und Salpetersäure erhaltene Product, welches schon von v. Gerichten[4]) bei der Nitrirung des Isapiols beobachtet, doch nicht weiter untersucht wurde.

Einwirkung von Salpetersäure auf Isapiol.

Zu 20 g Isapiol, die sich in einem mit Eis gut gekühlten Kolben befanden, liess ich langsam 80—90 ccm Salpetersäure (1,48) tropfen, wobei sich viel Kohlensäure entwickelte. Wenn eine herausgenommene Probe der rothen Lösung durch Wasser nicht mehr ein braunes, harzähnliches Product, sondern eine hellgelbe, körnige Ausscheidung liefert, ist die Reaction beendet und man lässt die rothgefärbte Flüssigkeit in dünnem Strahle und unter stetigem Umrühren in Eiswasser fliessen.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 2130.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1628.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 1629.
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1479.

Sofort scheidet sich, theils in Flocken, theils körnig, ein hellgelber Körper aus, der von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen wird.

Die Ausbeute an trockener Substanz beträgt gegen 70 pCt. des angewandten Gewichts an Isapiol. Aus den stark eingedampften Mutterlaugen krystallisiren reichliche Mengen von Oxalsäure aus, welche als solche durch das in Essigsäure unlösliche Kalksalz und durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure erkannt wurden.

Die Gegenwart von Oxalsäure zeigt, dass ein Theil des Isapiols durch Salpetersäure verbrannt wird. Das gut getrocknete Reactionsproduct löst sich in absolutem Alkohol mit dunkelrother Farbe und krystallisirt daraus in langen, goldglänzenden, bei 116° schmelzenden stickstoffhaltigen Nadeln. Die geschmolzene Masse erstarrt wieder gegen 106° und zeigt bei wiederholtem Erhitzen den unveränderten Schmelzpunkt.

Die Nadeln sind unlöslich in Wasser, kaltem Petrolaether, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Aether, heissem Petrolaether, Schwefelkohlenstoff, leichtlöslich in heissem Alkohol und Aether, ferner in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol. In kochendem Alkali lösen sie sich schwer mit blutrother Farbe. Auf einem Platinblech erhitzt, verpuffen sie.

Da der Körper, mit Kalilösung (1:2) 1½ Stunde auf 120—130° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, sich nicht veränderte, so kann derselbe nicht etwa ein Ester der Salpetersäure sein. Eine Acetylirung war weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen im Rohr zu erzielen.

Gegen Licht scheint das Nitroproduct empfindlich zu sein; denn die Oberfläche eines unter der Glasglocke des luftleeren Exsiccators befindlichen Krystallquantums nahm schon nach kurzer Zeit eine ledergelbe Farbe an, während das Innere unverändert blieb.

Freies Chlor scheint auf den Körper ohne Einwirkung zu sein. Durch Jodwasserstoffsäure (1,7) wird derselbe beim Erhitzen im Rohr verharzt, und man kann nur die Gegenwart der Jodalkyle nachweisen.

Bei einem Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung wurde das Nitroproduct zum Theil ganz zerstört, zum Theil gar nicht verändert.

Analysen.

I. 0,2284 g der bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Substanz gaben (mit gepulvertem Kupferoxyd):

0,3373 g CO_2,

0,0654 g H_2O.

II. 0,1997 g der Substanz gaben:

0,2938 g CO_2,

0,0599 g H_2O.

III. 0,2364 g Substanz gaben:

28,25 ccm N B = 759,5 mm, t = 18°.

IV. 0,2420 g Substanz gaben:

29 ccm N B = 751 mm, t = 18,5°.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10}H_7N_3O_8$
C	40,27	40,13			40,44 pCt.
H	3,18	3,33			2,36 „
N			13,76	13,72	14,14 „

Auf die Bedeutung der Formel komme ich am Schlusse der Abhandlung noch zurück.

Reduction des Nitrokörpers.

Von den verschiedenen Reductionsmitteln, welche ich angewendet habe, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure etc., hat sich Zinnbichlorid und alkoholische Salzsäure am vortheilhaftesten erwiesen.

5 g der Nitrosubstanz werden mit 40 g Zinnbichlorid innig verrieben, die Mischung in ein geräumiges Becherglas gebracht, und zu derselben nach und nach in dünnem Strahle 80 g alkoholische Salzsäure unter gutem Rühren des Gemisches gegeben. Alsbald erfolgt klare Lösung. Die Flüssigkeit erwärmt sich rasch, und unter starkem Aufschäumen tritt eine sehr heftige Reaction ein, welche man ungehindert zu Ende gehen lässt.

Zur Entfernung von überschüssiger alkoholischer Salzsäure wird die noch heisse, dunkelbraune Flüssigkeit in einer weiten Schale sich selbst überlassen.

Dann wird die erkaltete Flüssigkeit in kleinen Portionen in einen Scheidetrichter eingetragen, in dem sich durch Eis gekühlte Natronlauge und Aether befinden.

Die alkalische Flüssigkeit wird 5—6 mal mit Aether geschüttelt, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt erscheint, die vereinigten, filtrirten und mit festem Kali vollständig entwässerten Aether-Auszüge durch Destillation vom Aether befreit.

Nachdem aller Aether entfernt, scheidet sich auf dem Boden des Kolbens eine dunkele, zähe Flüssigkeit aus, welche durch Abkühlung oder Reiben mit einem Glasstabe rasch erstarrt. Mit wenig Wasser gekocht, löst sich die Masse zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche rasch filtrirt wird. Aus dem erkalteten Filtrat scheiden sich schöne, bronceglänzende Nadeln aus, die bei 118° schmelzen.

Die geschmolzene Masse erstarrt sehr rasch wieder.

Die Ausbeute beträgt gegen 50 pCt. Die erhaltene Base löst sich in Salzsäure mit blau-violetter Farbe, in Salpeter- und Schwefelsäure carminroth, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und heissem Petrolaether. Sehr schwer löst sie sich in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform. Eisenchloridlösung giebt mit der verdünnten

salzsauren Lösung der Base eine violette Färbung, die schnell in blutroth übergeht.

Die schwach salpetersaure Lösung fällt aus Silbernitratlösung metallisches Silber. Durch Brom wird die Base unter Abscheidung von Kohle vollständig zerstört.

Analysen.

I. 0,2066 g der bei 80° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:
0,3918 g CO_2,
0,1123 g H_2O.

II. 0,2002 g Substanz gaben:
0,3782 g CO_2,
0,1061 g H_2O.

III. 0,2210 g Substanz gaben:
27,5 ccm N B = 762 mm, t = 17,5°.

IV. 0,2048 g Substanz gaben:
26,5 ccm N B = 767 mm, t = 16,5°.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{27}N_5O_8$
C	51,72	51,52			51,61 pCt.
H	6,04	5,88			5,80 „
N			14,50	15,25	15,05 „

Ueber die rationelle Formel werde ich weiter unten berichten.

Das salzsaure Salz

der Base wird durch Sättigung der aetherischen Lösung derselben mit Salzsäuregas gewonnen. Dabei fällt ein undeutlich krystallinisches, etwas röthlich gefärbtes Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und rasch im Luftpumpen-Exsiccator von der Salzsäure und vom Aether befreit wird, denn es verändert sich an der Luft ausserordentlich schnell zu einer dunkel violetten

Masse. Behufs vollständigen Trocknens lässt man das Salz über Schwefelsäure und festem Stangenkali stehen, bis sein Gewicht constant geworden ist.

Analysen.

I. 0,2181 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung mit gebranntem Marmor:
0,2197 g AgCl.

II. 0,2452 g Substanz gaben:
0,2387 g AgCl.

III. 0,2101 g Substanz gaben:
0,1964 g AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{27}N_5O_8 \cdot 4HCl$
Cl	24,92	24,08	23,12	23,62 pCt.

Pikrinsäure-Verbindung.

Zu einer gesättigten, kalten, alkoholischen Lösung der Base wird eine gesättigte, kalte, alkoholische Pikrinsäurelösung zugegeben, bis eine Fällung von kleinen, braunen Blättchen stattfindet. Das Salz wird abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen; es schmilzt unter Zersetzung bei 179°.

Analysen.

I. 0,2100 g der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:
0,3188 g CO_2,
0,0776 g H_2O.

II. 0,2165 g Substanz gaben:
32,5 ccm N $\begin{matrix} B = 750\,mm \\ t = 21^0. \end{matrix}$

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{20}H_{27}N_5O_8 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$
C	41,38		41,60 pCt.
H	4,10		3,57 „
N		16,94	16,68 „

Acetylverbindungen.

½ g Base wird mit 8 g Essigsäureanhydrid in einem kleinen Kölbchen aufgekocht, abgekühlt und das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt, wobei ein gelbes Oel ausfällt, das aber nach einiger Zeit fest wird. Aus ziemlich viel kochendem Wasser umkrystallisirt, erscheint die Substanz in kleinen, goldglänzenden quadratischen Würfeln, die sich bei 250° bräunen und bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Petrolaether, kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig, Chloroform, Aceton, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Eisessig.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

Analysen.

I. 0,2049 g der bei 110° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:
0,3976 g CO_2,
0,1006 g H_2O.

II. 0,1988 g Substanz gaben:
17,5 ccm N B = 756 mm, t = 19°.

III. 0,2098 g Substanz gaben:
19,7 ccm N B = 748 mm, t = 24°.

	Gefunden:			Berechnet für: $C_{20}H_{22}(C_2H_3O)_5N_5O_8$
	I.	II.	III.	
C	52,92			53,33 pCt.
H	5,45			5,48 „
N		10,11	10,42	10,37 „

Eine höher acetylirte Verbindung erhält man durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsauren Natron im zugeschmolzenen Rohr.

½ g Base wird mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid im Rohr 1½—2 Stunden auf 155—160° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt bildet

eine schwarze Masse, die, mit Wasser zusammengebracht, alsbald ein dunkles Oel am Boden absetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird dasselbe fest.

Die feste Substanz wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in ziemlich viel kochendem Wasser gelöst und filtrirt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich im Filtrat kleine, gelbe Nadeln aus.

Der Rückstand wird noch öfters mit kochendem Wasser ebenso behandelt, bis jenem nichts mehr entzogen werden kann.

Aus den Mutterlaugen der Nadeln lässt sich der letzte gelöste Rest der Substanz mit Aether ausziehen. Das gereinigte Product schmilzt bei 133—134°, die geschmolzene Masse wird zwischen 80—85° wieder fest.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petrolaether und kaltem Wasser.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit prachtvoller carmoisinrother Farbe, die sich in der Wärme nicht verändert, in conc. Salpetersäure blutroth. Wasserzusatz ruft in diesen Lösungen keine Fällung hervor.

Analysen.

I. 0,2416 g der bei 90—100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

0,4780 g CO_2,

0,1185 g H_2O.

II. 0,2236 g der Substanz gaben:

0,4415 g CO_2,

0,1103 g H_2O.

III. 0,1983 g der Substanz gaben:

14,5 ccm N B = 770 mm, t = 21°.

IV. 0,1883 g der Substanz gaben:

13 ccm N B = 758 mm, t = 21,5°.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{18}(C_2H_3O)_9N_5O_8$
C	53,96	53,85			54,09 pCt.
H	5,45	5,47			5,33 „
N			8,47	7,87	8,30 „

Weitere Acetylreste in die Base einzuführen, war mir unter keinen Umständen mehr möglich. ½ g Base mit 1 g entwässertem Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid wurden 8 Stunden auf 155—160° und ein zweites halbes Gramm der Base mit ebensoviel Anhydrid und essigsaurem Natron 2 Stunden auf 200° erhitzt.

In beiden Fällen wurde dasselbe, bei 133—134° schmelzende Acetylproduct erhalten.

Dass die mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhaltenen Verbindungen nichts anderes als Acetylderivate sind, beweist die Zurückgewinnung der unveränderten Base bei der Abspaltung ihrer Acetylgruppen. 2 g des bei 133—134° schmelzenden Acetylproducts wurden mit 60 ccm Salzsäure (1,19) 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Die Acetylverbindung löst sich in der Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird aber bald roth und zum Schluss dunkelroth. Man lässt erkalten und verfährt genau so, wie ich bei der Gewinnung der Base angegeben habe.

Die saure Flüssigkeit wird in dünnem Strahle in eiskalte Natronlauge und Aether gegossen, welche sich in einem Scheidetrichter befinden. Man achte darauf, dass sich der Inhalt desselben nicht erwärmt, und dass die Flüssigkeit zuletzt alkalisch reagirt.

Nun schüttelt man so lange mit Aether aus, bis sich derselbe nicht mehr färbt. Nach dem Abdestilliren der vereinigten und mit festem Kali vollständig vom Wasser befreiten Aetherauszüge wird die im Kolben zurückbleibende Masse mit wenig Wasser gekocht, worin sie sich löst, und filtrirt.

Aus dem Filtrat scheiden sich die bei 118° schmelzenden Nadeln aus, welche in Allem die gleichen Eigenschaften wie die vorher beschriebene, aus der Reduction des Nitroproducts gewonnene Base besitzen.

Analyse.

0,2005 g der bei 80—90° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

25,5 ccm N B = 766 mm, t = 17°

Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{27}N_5O_8$
N 14,93	15,04 pCt.

Einwirkung von Brom auf den Nitrokörper.

Ein höchst auffälliges Verhalten zeigt das oben beschriebene Nitroproduct gegen Brom. Nur bei Anwendung eines ganz ausserordentlich grossen Bromüberschusses gelingt es, einen krystallinischen Körper zu fassen. Nimmt man weniger Brom, so resultiren harzige Producte.

Wird ein Theil des Nitroproducts in 20 Theilen Brom durch ganz kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, so tritt eine heftige Gasentwickelung ein. Nachdem diese aufgehört, giesst man die Lösung auf ein Uhrglas und lässt das überschüssige Brom verdunsten. Es verbleibt eine braune Substanz, die durch Waschen mit verdünntem Alkohol und mit Wasser von den letzten Spuren Brom befreit wird, und die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, merkwürdiger Weise stickstofffreie, farblose, glänzende Blättchen bildet, welche bei 159° schmelzen. Die geschmolzene Masse erstarrt sehr rasch wieder.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Alkali, schwer löslich in Petrolaether und kaltem Eisessig, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und heissem Eisessig.

Mit conc. Schwefelsäure giebt die Verbindung, im Gegensatz zu den sonstigen Apiol-Derivaten, keine charakteristische Färbung.

Die Substanz entwickelt beim Trocknen bei 90° permanent aromatisch riechende Dämpfe, so dass auf diese Weise ein constantes Gewicht der Analysensubstanz nicht zu erzielen war. Ich trocknete sie daher im Exsiccator.

Analysen.

I. 0,1935 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben bei der Verbrennung (mit gepulvertem Kupferoxyd):

0,1652 g CO_2,
0,0331 g H_2O.

II. 0,2110 g der Substanz gaben:

0,1800 g CO_2,
0,0348 g H_2O.

III. 0,1614 g der Substanz gaben bei der Brombestimmung mit gebranntem Marmor:

0,2491 g AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_7H_5Br_3O_2$
C	23,28	23,26		23,29 pCt.
H	1,90	1,83		1,38 „
Br			65,67	66,48 „

Oxydation des Isapiols mit Braunstein und Schwefelsäure.

Bei dieser Art von Oxydation fand ich eine Säure, welche mit der von Ciamician und Silber nicht identisch ist.

Leider entsteht dieselbe nur in so ausserordentlich kleinen Mengen, dass ich gegen 700 g des kostbaren Apiols verarbeiten musste, um nur einigermassen Säurematerial zu erhalten.

240 g Wasser und 60 g conc. Schwefelsäure werden vermischt; zu dieser Mischung werden 6 g Isapiol gegeben und das Ganze zum Sieden erhitzt.

Zu der siedenden Flüssigkeit werden 60 g käuflichen gepulverten Braunsteins in kleinen Portionen nach und nach unter gutem Schwenken des Kolbens zugegeben. Grössere Mengen würden eine zu heftige Reaction verursachen.

Ist aller Braunstein zugegeben, so erhitzt man noch am Rückflusskühler 4 Stunden bis zum Sieden. Dabei haftet an den Wänden des Kolbens sehr leicht das geschmolzene Isapiol, weshalb öfteres und kräftiges Schwenken des Kolbens nöthig ist. Der kochenden Flüssigkeit entströmt ein unangenehmer Geruch.

Das Reactionsgemisch wird kochend heiss filtrirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate von mehreren auf obige Art hergestellten, die Säure enthaltenden Flüssigkeiten lässt man erkalten und schüttelt 5—6mal mit Aether aus, eine wegen der ziemlich grossen Flüssigkeitsmenge sehr umständliche und langwierige Operation.

Wenn der Aether zum grössten Theil abdestillirt ist, bemerkt man bereits kleine, hellgelbe, an der Wandung des Kolbens sehr fest haftende Körner des Oxydationsproductes.

Man löst dieselben mit etwas absolutem Alkohol los und spült Alles in eine Schale. Ist die Hälfte der Lösungsmittel verdunstet, so wird mit Wasser verdünnt und mit dem Abfiltriren der Substanz gewartet, bis aller Aether und Alkohol verdunstet ist. Die abfiltrirten und mit etwas Wasser nachgewaschenen Körner werden mit wenig Wasser angerührt und mit etwas Ammoniak (es genügen schon wenige Tropfen) gelöst. Die braune Lösung wird filtrirt, das Filter mit Wasser ausgewaschen, aus dem Filtrat die neue Säure mit Salzsäure gefällt, wieder filtrirt und die Säure durch Auswaschen vom Chlorammonium befreit. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet die Substanz ganz kleine, farblose Nadeln, welche bei 252° unter Zersetzung schmelzen und fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petrolaether sind, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in heissem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff.

In conc. Schwefelsäure und Eisessig lösen sie sich, ob kalt oder warm, farblos.

Bei Wasserzusatz fällt die Säure nur sehr langsam, nach längerem Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe wieder aus. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle nur 5 pCt., und alle Bemühungen, sie zu vergrössern, waren fruchtlos.

Die obige Vorschrift für die Herstellung der Säure hat sich immer noch als die beste erwiesen.

Dabei möchte ich hervorheben, dass die Säure sich nicht etwa aus Verunreinigungen des Isapiols gebildet haben konnte; denn ich habe zu ihrer Herstellung mit Absicht stets mehrmals umkrystallisirtes, ganz reines Isapiol genommen, so dass thatsächlich darüber kein Zweifel obwalten kann, ob man die Säure als ein Oxydationsproduct des Isapiols betrachten soll oder nicht.

Auch habe ich die Säure, wenn auch in sehr kleiner Menge, doch regelmässig erhalten, so dass mich die Reaction niemals im Stiche liess.

Apiol, in gleicher Weise behandelt, lieferte kein Oxydationsproduct.

Analysen.

I. 0,2035 g der bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

0,4496 g CO_2,
0,0908 g H_2O.

II. 0,2350 g Substanz gaben:

0,5169 g CO_2,
0,0987 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{14}H_{12}O_6$;	$C_{14}H_{10}O_6$
C	60,26	60,00	60,87	61,31 pCt.
H	4,96	4,66	4,34	3,65 „

Der neuen Säure habe ich den Namen „Aponsäure“ gegeben.

Da das Isapiol, wie bereits beschrieben, 2 Methoxyl-Gruppen besitzt, so war es bei der Untersuchung der

Säure wichtig zu erfahren, ob diese Gruppen sich in ihr noch intact vorfinden.

Die quantitative Bestimmung führte ich nach der bereits erwähnten Zeisel'schen Vorschrift aus, erhielt aber trotz 4stündigen Erhitzens der Aponsäure mit Jodwasserstoffsäure (1,7) im Glycerinbad auf 150° in der alkoholischen Silbernitratlösung nicht den geringsten Niederschlag von Jodsilber; vielmehr schied sich im erkalteten Kolben die neue Säure unverändert und fast in der angewandten Menge wieder aus.

Um aber ganz sicher darüber zu sein, dass die beiden Methylgruppen in der Säure nicht mehr vorhanden sind, erhitzte ich dieselbe in zugeschmolzenen Röhren mit entfärbter Jodwasserstoffsäure (1,7), einmal 3 Stunden auf 170°, das andere Mal 3 Stunden auf 200°. In beiden Fällen war beim Oeffnen der Röhren kein Druck vorhanden, und die Säure wurde fast ohne Verluste wieder gewonnen.

Dasselbe Resultat ergaben die gleichen Versuche mit Salzsäure (1,19).

Während also das Apiol und alle seine Derivate mit Jodwasserstoffsäure verharzt werden, greift diese die Aponsäure nicht im Geringsten an.

Eine noch ungewöhnlichere Beständigkeit zeigt die Säure gegen ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure (1,48). Wird Aponsäure in conc. Schwefelsäure gelöst, Salpetersäure (1,48) im Ueberschuss zugegeben, das Gemisch längere Zeit auf freier Flamme gekocht, die schwach gelbe Lösung mit Wasser verdünnt und mit einem Glasstab gerieben, so wird die Säure im unveränderten Zustande wieder gewonnen.

Die Säure zeigt sich ferner beständig und wird nicht im Geringsten angegriffen von Phosphortri- und -pentachlorid, Chlor und Brom, und zwar weder in der Kälte noch in der Wärme. Ebenso bewirkt ein noch so langes Erhitzen mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht die geringste Veränderung. Phenylhydrazin oder Hydroxylamin

gingen mit der Säure, mit welcher ich sie unter verschiedenen Bedingungen zusammenbrachte, keine Verbindung ein. Die Säure wurde stets unverändert wiedererhalten.

Aponsaures Calcium.

Die vollständig neutrale, mässig concentrirte Lösung der Säure in Ammoniak wird mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Chlorcalciumlösung versetzt, wobei sich das Calciumsalz der Aponsäure in Form eines weissen körnigen Niederschlags ausscheidet. Nach vorsichtigem Auswaschen vom überschüssigen Chlorcalcium wird das Salz erst im Exsiccator getrocknet und dann, da es sehr hygroskopisch ist, im verschliessbaren Wiegegläschen bei 110—120° für die Analyse bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei es in ein feines, weisses Pulver zerfällt.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in vielem kochenden. Krystallisirt war es nicht zu erhalten.

Analyse.

0,2622 g Substanz gaben 0,1071 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{14}H_{10}O_6Ca$;	$C_{14}H_8O_6Ca$
Ca 12,01	12,73	12,82 pCt.

Aponsaures Silber.

Zu der neutralen Lösung des Ammonsalzes der Säure wurde etwas mehr als die berechnete Menge neutraler Silbernitratlösung gegeben; sofort schied sich ein weisser, käsiger Niederschlag ab, der mit Wasser vorsichtig ausgewaschen wurde, bis das Filtrat mit conc. Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul die Abwesenheit von Salpetersäure zeigte.

Das Silbersalz ist im Wasser ziemlich löslich, weshalb es nicht angängig ist, es so lange auszuwaschen, bis kein Silber im Waschwasser mehr nachweisbar wäre. Aus dem Filtrat wird die in Form des Silbersalzes mit aus-

gewaschene Säure durch Kochen der Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure und Filtriren wiedergewonnen.

In diesem Filtrat scheidet sich die Aponsäure nach längerem Stehen schneeweiss, in concentrisch angeordneten kleinen Nadeln wieder aus.

Der käsige, am Licht dunkelnde Niederschlag wird durch Pressen mit Filterpapier von der Hauptmenge des Wassers befreit und dann vollständig im luftleeren, dem Licht nicht ausgesetzten Exsiccator getrocknet.

Analyse.

0,1502 g des bei 110—120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Silbersalzes gaben beim vorsichtigen Glühen im Porzellantiegel 0,0663 g reines Ag.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{14}H_{10}O_6Ag_2$;	$C_{14}H_8O_6Ag_2$
Ag 44,14	44,07	44,26 pCt.

Auch das Silbersalz war nicht krystallisirt zu erhalten.

Aponsaurer Baryt.

Das Bariumsalz, durch Fällen dargestellt, bietet kein verlockendes Aeussere.

Ich zog es daher vor, dasselbe aus kohlensaurem Baryt, der durch Fällen von Bariumhydroxyd mit Kohlensäure dargestellt wurde, und der freien Aponsäure zu gewinnen.

Der alkalifreie kohlensaure Baryt wird in Wasser suspendirt, Aponsäure hinzugegeben, einige Zeit gekocht und heiss filtrirt.

Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich das Bariumsalz in weissen Krusten ab, die in wenig kochendem Wasser gelöst werden. Die filtrirte und kalte Lösung wird mit absolutem Alkohol im Ueberschuss versetzt; sofort scheidet sich das körnige, schneeweisse Bariumsalz aus, welches ebenfalls nicht krystallinisch zu erhalten war.

Analyse.

0,2162 g der bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,1242 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{14}H_{10}O_6Ba$;	$C_{14}H_8O_6Ba$
Ba 33,72	33,33	33,49 pCt.

Aponsäureaethylester.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte, alkoholische Lösung der Säure war der Ester nicht zu gewinnen; man erhält zuletzt stets die unveränderte Säure wieder. Wird dagegen das Silbersalz der Säure mit überschüssigem Jodaethyl im Rohr eingeschlossen und dieses 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, so bietet die Gewinnung des Esters keinerlei Schwierigkeit.

Der Inhalt des erkalteten Rohres wird mit absolutem Alkohol in eine Schale gespült, das gebildete Jodsilber abfiltrirt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Um überschüssiges Jodaethyl und Alkohol vollständig zu vertreiben, wird die Flüssigkeit völlig eingedampft. Es verbleibt eine durch Jod gefärbte Paste, welche sich bei Zusatz von Natriumcarbonatlösung in Aether vollständig und zwar mit gelber Farbe löst. Um das Jod vollständig zu entfernen, wird die aetherische Lösung so lange mit immer frischer, verdünnter kohlensaurer Natronlösung im Scheidetrichter geschüttelt, bis erstere farblos erscheint. Die beiden Flüssigkeiten werden von einander getrennt und der Aether verjagt.

Es verbleibt eine schneeweisse, lockere Masse, die aus kochendem Wasser in silberglänzenden, langen, bei 119—120° schmelzenden und bei 30° wieder fest werdenden Nadeln krystallisirt. Diese lösen sich leicht in kochendem Wasser, Eisessig, Benzol, Petrolaether, Chloroform, heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, nicht so leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Aether; gar nicht in den Alkalien.

In conc. Schwefelsäure löst sich der Ester farblos und fällt bei Wasserzusatz unverändert wieder heraus.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken auf den Ester nicht ein.

Analysen.

I. 0,1630 g der bei 80—90° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben:

0,3827 g CO_2,

0,0990 g H_2O.

II. 0,2063 g Substanz gaben:

0,4762 g CO_2,

0,1168 g H_2O.

III. 0,1713 g Substanz gaben:

0,4083 g CO_2,

0,1027 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$;	$C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$
C	64,03	62,95	65,00	65,06	65,45 pCt.
H	6,75	6,29	6,66	6,02	5,45 „

Zur Erklärung für die abweichenden Zahlen möchte ich bemerken, dass sich der Ester beim Kochen mit Wasser zersetzt; die Substanz für die erste Analyse war einmal, die für die zweite zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die anscheinend richtigen Zahlen wurden erst erhalten, als die Substanz aus absolutem Alkohol (Analyse III) umkrystallisirt wurde.

Aus letzterem krystallisirte sie in feinen, glänzenden büschelförmig angeordneten Nadeln.

Betrachtung über die Constitution der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen.

Bei der wenig umfangreichen und mangelhaften Literatur über Apiol kann es nicht Wunder nehmen, wenn wir über die Constitution desselben bis vor Kurzem noch völlig im Dunkeln waren. Erst Ciamician und Silber[1]) gelang es bis zu einem gewissen Grade, den Bau des Apiolmoleküls aufzuklären; doch enthalten auch deren Angaben noch manches recht Hypothetische. Durch Oxydation des Apiols sowohl wie des Isapiols mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung,[2]) eine Reaction, welche übrigens bereits v. Gerichten[3]) qualitativ durchgeführt hatte, erhielten sie eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$, die sie Apiolsäure nannten, aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure einen neutralen Körper, $C_9H_{10}O_4$, den sie als Grundsubstanz des Apiols und des Isapiols betrachten und dem sie den Namen Apion gaben. Danach unterscheiden sich Apiol und Isapiol vom Apion, wie Ciamician und Silber weiter ausführen, durch die Gruppe „C_3H_5“. Bedenkt man nun, wie zahlreiche Allylverbindungen in der Natur vertreten sind, ferner dass aus Apiol und Isapiol bei der Oxydation eine einbasische, und zwar ein und dieselbe Säure, die Apiolsäure entsteht, so kann man der Auffassung von Ciamician und Silber wohl

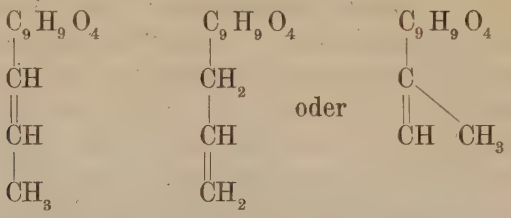
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1631.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1623, 1624.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 1478.

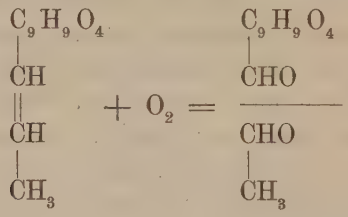
beipflichten, nach welcher den Verbindungen: Apiol, Isapiol, Apiolaldehyd und Apiolsäure folgende Constitution zukäme:

Apiol und Isapiol: $C_9H_9O_4 \cdot C_3H_5$ Apiolaldehyd: $C_9H_9O_4 \cdot CHO$ Apiolsäure: $C_9H_9O_4 \cdot COOH$

Die Isomerie von Apiol und Isapiol könnte alsdann bedingt sein durch eine verschiedene Structur des Propylenrestes, etwa in folgender Weise:



und die Spaltung des Isapiols in Apiolaldehyd und Acetaldehyd, welche Ciamician und Silber bei der Oxydation mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure beobachteten, wäre durch die erste der 3 Formeln vollständig aufgeklärt.



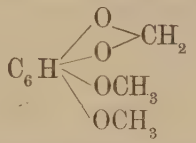
Ausserdem giebt die von mir ausgeführte Molekularbestimmung eine weitere Bestätigung, dass die Molekularformel des Apiols und des Isapiols nur $C_{12}H_{14}O_4$ ist und nicht etwa eine der zahlreichen anderen Formeln, die sich in demselben Atomverhältniss aufstellen lassen.

Die Apiolsäure und damit auch das Apion enthält, wie der Versuch von Ciamician und Silber gezeigt hat, 2 Oxymethyl-Gruppen.

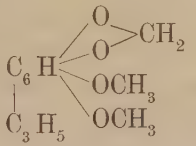
Dem Apion käme also die Formel zu:

$$C_9H_{10}O_4 = C_7H_4O_2 < \begin{matrix} O\,CH_3 \\ O\,CH_3 \end{matrix},$$

welche Ciamician und Silber noch weiter auflösen zu



Danach kann man die Formel des Apiols und Isapiols, in welchem sich, wie ich nachwies, ebenfalls 2 Oxymethyl-Gruppen befinden, wie folgt auffassen:



Soweit die Ansichten von Ciamician und Silber.

Sehen wir nun zu, inwieweit die in vorliegender Arbeit niedergelegten Beobachtungen mit dieser Auffassung übereinstimmen.

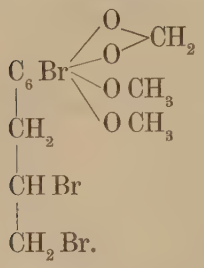
Aus Apiol und Brom erhielt ich eine Bromverbindung von der Zusammensetzung

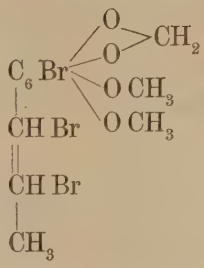
$$C_{12}H_{11}Br_3O_4 \text{ oder auch } C_{12}H_{13}Br_3O_4.$$

Ein gleich zusammengesetztes Product, mit dem vorigen isomer, ergab mir das Isapiol unter denselben Verhältnissen. Die erste Formel würde einem Apiol resp. Isapiol entsprechen, in welchem 3 Wasserstoffatome durch Brom substituirt worden sind, die letztere einem Apiol resp. Isapiol, in welchem ein Wasserstoffatom durch Brom substituirt und 2 Bromatome addirt sind. Die betreffenden Analysen stimmen auf beide Formeln.

Unter der Annahme, dass im Apiol resp. Isapiol ein ungesättigter Rest C_3H_5 vorhanden sei, ist eine Addition von 2 Brom-Atomen durchaus wahrscheinlich.

Die Formeln der Bromproducte würden dann sein:





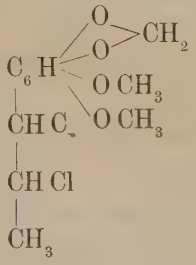
Bromapioldibromid, Bromapioldibromid.

Auch das Product, welches beim Erwärmen des Isapiols mit Phosphorpentachlorid entsteht und die Formel

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$ oder auch $C_{12}H_{14}O_4Cl_2$

besitzt, erklärt sich nach obiger Annahme nun leicht, indem das Phosphorpentachlorid dem Isapiol 2 Chloratome zuführt, die dasselbe addirt.

Die Verbindung von der Formel



wäre demnach als

Isapioldichlorid

zu bezeichnen.

Aus Isapiol und Salpetersäure erhielt ich eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_7N_3O_8$. Es ist nicht anzunehmen, dass die 3 Stickstoffatome in dieser Verbindung in Form dreier Nitrogruppen in das Isapiolmolekül eingetreten sind, da in diesem Falle nur 2 Sauerstoffatome für den Isapiolrest bleiben, der doch bereits vor der Nitrirung 4 Sauerstoffatome besass.

Bei der heftigen Einwirkung der Salpetersäure, welcher die Verbindung ihre Entstehung verdankt, ist vielmehr eher an eine gleichzeitige Oxydation, an eine Sauerstoffzufuhr zu denken. Diese Ansicht gewinnt schon dadurch eine Stütze, dass dem Nitrokörper nach der Analyse eine Formel mit 10 Kohlenstoffatomen, wie dem Apiolaldehyd zukommt.

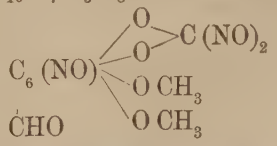
In der That habe ich die Richtigkeit der Ansicht, dass sich das Nitroproduct nicht mehr vom Isapiol, sondern vom Apiolaldehyd ableitet, dadurch nachgewiesen, dass ich dasselbe auch durch Nitriren des Apiolaldehyds darstellte.

Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man beim Isapiol annimmt, dass durch Salpetersäure

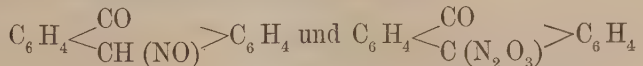
1) die Allylgruppe zu Aldehyd oxydirt worden ist,

2) dass das eine Wasserstoffatom am Kern und die zwei Wasserstoffatome an der Methengruppe durch (NO) Gruppen ersetzt sind.

Die Formel $C_{10}H_7N_3O_8$ wäre aufgelöst



Eine derartige Nitrosirung wäre allerdings etwas Ungewöhnliches, aber doch nicht ohne Analogon. So haben Liebermann und Lindemann[1]) und Liebermann und Landshoff[2]) aus Anthracen resp. Anthracenhydrür, welche gleichfalls mit ungesättigten Verbindungsstücken eigenthümlich combinirte CH resp. CH_2 Gruppen enthalten, durch Salpetersäure die Verbindungen



Nitrosoanthron Nitrosonitroanthron

erhalten.

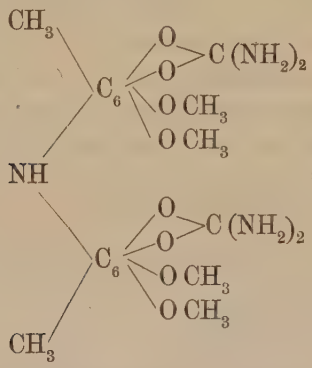
Mit der Auffassung des aus Isapiol entstandenen

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 13, 1585.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 14, 467.

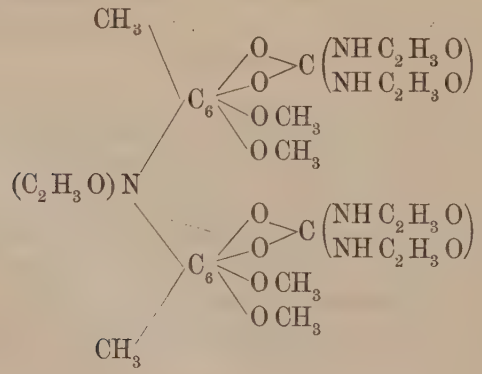
Nitrosoproducts als Trinitrosoapiolaldehyd steht auch das Verhalten desselben bei der Reduction mit Zinnbichlorid und Salzsäure im Einklang.

Dass 2 Moleküle dabei unter Austritt eines Moleküls Ammoniak zusammentreten, geht schon daraus hervor, dass die Zusammensetzung des Reductionsproducts auf 20 Kohlenstoffatome nur noch 5 Stickstoffatome aufweist. Nimmt man ferner an, dass bei dieser Reduction auch die Aldehydgruppe reducirt worden ist, so käme dem Reductionsproduct die Formel zu

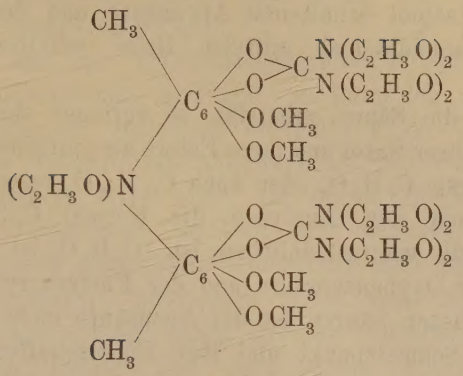


$= C_{20} H_{27} N_5 O_8$,

welche mit den aus den Analysen ermittelten Zahlen sehr gut stimmt. Eine solche Base müsste im salzsauren Salz 4 Moleküle Salzsäure enthalten. Dies bestätigte auch der Versuch. Ferner würden von ihr folgende Acetylproducte zu erwarten sein:



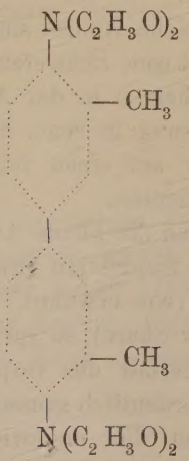
und bei höherer Temperatur:



Und in der That habe ich beide Acetylproducte aus der Base dargestellt.

In der letzten Verbindung ist zwar angenommen worden, dass der gesammte Amidowasserstoff durch Acetylreste ersetzt ist; doch stehen solche Verbindungen nicht ohne Analogon da.

Ich erinnere an das Tetraacetylorthotolidin von Gerber:[1])



Es erübrigt mir noch eine Betrachtung der durch

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 748.

andauerndes Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure aus dem Isapiol erhaltenen Aponsäure und des aus dem Trinitrosoapiolaldehyd mittelst Brom erhaltenen Bromproducts.

Was die Säure anbetrifft, so verlangt sie nach den Analysen ihrer Salze und ihres Esters als einfachste Formeln $C_7H_6O_3$ resp. $C_7H_5O_3$ oder auch $C_{14}H_{12}O_6$ resp. $C_{14}H_{10}O_6$, wovon nach den Analysen die Formel $C_7H_6O_3$ resp. $C_{14}H_{12}O_6$ die wahrscheinlichste ist. $C_7H_6O_3$ ist die Bruttoformel der Oxybenzoesäure und der Furfuracrylsäure.

Mit diesen Säuren ist die Aponsäure nicht identisch; denn ihr Schmelzpunkt und ihre Eigenschaften sind von denen der oben genannten Säuren ganz verschieden; auch kann die Aponsäure keine aromatische Oxysäure sein, weil der Aponsäureaethylester in Alkali ganz unlöslich ist.

Für die Aponsäure habe ich nachgewiesen, dass sie weder Oxymethylgruppen, aromatisches Phenolhydroxyl, Aldehyd- oder Ketonsauerstoff, noch ungesättigte Kohlenstoffbindungen enthält. (Von Brom wird sie nicht verändert.)

Die Gruppen, welche Anlass sind, dass Apiol, Isapiol und deren Derivate mit conc. Schwefelsäure charakteristische Färbungen geben, scheinen in der Aponsäure gänzlich zu fehlen; denn ihre Lösung in conc. Schwefelsäure ist farblos. Dies scheint mir auf einen vollständigen Zerfall des Isapiolmoleküls hinzudeuten.

Berücksichtigt man die kleine Ausbeute an Aponsäure, die beim Kochen von Isapiol mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird (wie erwähnt, lieferten 700 g Apiol nur wenige Gramm der Säure), so spricht diese Erscheinung ebenfalls für einen Zerfall des Isapiolmoleküls. Bedenkt man ferner die ausserordentlich grosse Widerstandsfähigkeit der Aponsäure gegen die angewendeten verschiedenen Reagentien, welche mich verhinderte, aus den Derivaten der Säure einen Schluss auf ihre Zusammensetzung zu ziehen, so wird man begreiflich finden, weshalb es mir

unmöglich ist, eine weitere Aufklärung über die Constitution der Säure zu geben.

Was das aus Trinitrosoapiolaldehyd und Brom erhaltene Bromproduct anbetrifft, so kann ich auf Grund des vorliegenden Materials ebenfalls keine Vermuthung über seine Constitution aussprechen. Die Untersuchung dieses Products wird nicht nur durch die kleine Ausbeute sehr erschwert, sondern auch dadurch, dass die Reaction, trotz peinlichster Einhaltung aller Bedingungen, sehr oft versagt. Interessant bleibt, dass die Substanz nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom sich bildet, und dass dabei aller Stickstoff eliminirt wird.

Da dieses Bromproduct mit conc. Schwefelsäure gleichfalls eine Farbenreaction nicht mehr giebt, so sind die farbbildenden Gruppen bei der Reaction möglicherweise auch hier abgespalten worden.

Jedenfalls liegt in dieser gebromten Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_5Br_3O_2$ ein Körper von verhältnissmässig einfacherer Structur vor, als sie das Apiol selbst besitzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Liebermann, meinem hochverehrten Lehrer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, auch an dieser Stelle für seine stets bereite, freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zu sagen.